ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

С. З. РОГИНСКИЙ

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО КАТАЛИЗА

1. Полупроводниковый катализ

На использовании катализаторов для ускорения и регулирования химических процессов основываются ведущие процессы, определяющие уровень и характер современной химической и нефтяной промышленности. Большая часть катализаторов — полупроводники. Так, для промышленного окисления молекулярным кислородом применяют окислы ванадия, железа, двуокись марганца, закись меди; для присоединения водорода — сульфиды вольфрама, молибдена, цинка и окислы хрома, молибдена, а для присоединения и отщепления воды —окись алюминия, двуокись тория, трехокись вольфрама. В идеальном случае катализатор, не расходуясь при реакции, способен приводить к взаимодействию неограниченно большие количества реагирующих веществ. К катализаторам — явным полупроводникам — надо добавить твердые тела других электронных типов, покрытые с поверхности полупроводниковым чехлом. Как уже давно отмечалось [1], а в последнее время было доказано прямыми эмиссионно-микроскопическими [2, 3] и электронно-графическими опытами [4], металлы, применяемые в качестве катализаторов, в условиях катализа часто покрыты невидимым поверхностным чехлом бинарного соединения — окисла, гидрида, нитрида. Нередко и у катализаторов-диэлектриков под действием реакции происходят химические изменения поверхностного слоя, сопровождающиеся появленим у них полупроводниковых свойств. Поскольку в катализе участвует только поверхность твердого тела, катализ на металлах и диэлектриках нередко в действительности является скрытым катализом на полупроводниках. Необходимо показать, что характерные электронные свойства полупроводников имеют непосредственное отношение к их каталитическому воздействию на химические реакции.

Некоторую ориентацию в этом вопросе дает сопоставление эмпирического материала, накопившегося в химии по подбору катализаторов. Существуют большие классы химических реакций, для которых хорошими твердыми катализаторами являются только полупроводники и металлы [5, 6], т. е. по существу только обычные полупроводники и полупроводники, обтягивающие в виде тончайшего чехла металлическую сердцевину. Часто особенно эффективны полупроводники с малой шириной запрещенной зоны и вырожденные полупроводники. Если пользоваться классификацией дефектных структур, предложенной Ризом [7], то особенно активными оказываются: а) нестехиометрические соединения с несбалансированными валентностями, б) нестехиометрические смеси с полупроводимостью, контролируемой валентностью, и в) полупроводники с двойственной валентностью.

Имеются и вторичные закономерности, характеризующие особые каталитические свойства полупроводников с конкретным частным типом структуры и дефектов. Так, по отношению к определенным классам реакций выдающимися каталитическими свойствами обладают окисные соединения шпинельной структуры [8], хорошо знакомые физикам в

качестве ферромагнитных материалов. Как правило, лучшие контакты интенсивно окрашены в видимой или близкой ультрафиолетовой [7, 8] областях спектра. Такие свойства типичны для катализаторов окисления неорганических и органических соединений молекулярным кислородом, для катализаторов присоединения, отщепления и перераспределения водорода и для прочих реакций окислительно-восстановительного типа. Это как раз те типы реакций, которые в предельном случае могут быть сведены к переходу электронов от одних молекул или ионов к другим.

Наряду с этим известны группы и классы реакций, по отношению к которым типичные полупроводники в каталитическом отношении ведут себя совершенно так же, как диэлектрики или плохие полупроводники со сходными химическими свойствами. Естественно допустить, что в первом случае в каталитическом процессе используются какие-то микроскопические процессы, специфичные для полупроводников, а во втором—эти специфичные процессы не играют роли, и поэтому наличие электронной структуры, типичной для полупроводников, не дает преимуществ. Если это допущение правильно, то только в реакциях первого типа мы имеем дело с особым полупроводниковым катализом и не всякий катализ на полупроводниках можно отнести к этой категории.

До самого последнего времени не было никакой ясности в вопросе о характере действия полупроводников как катализаторов и о связи физических свойств полупроводников с их каталическим действием.

2. Каталитические свойства полупроводников, не содержащих переходных элементов

В катализе при многих типах реакций издавна принято придавать решающее значение наличию хотя бы у одного из элементов, входящих в состав твердого катализатора, незаполненных d-оболочек [9, 10]. Развитие физики полупроводников показало существование больших классов полупроводников, не содержащих в своем составе переходных элементов, но по характеру электронного спектра твердого тела имеющих много общего с полупроводниками, содержащими переходные элементы.

Представлялось интересным выяснить, не простирается ли это сходство и на полупроводниковый катализ и нет ли среди новых типов полупроводников веществ, способных катализировать окислительно-восстановительные процессы, несмотря на отсутствие в кристаллической решетке переходных элементов. С этой целью были обследованы свойства «металлического» германия, имеющего атомную структуру алмаза без пробелов в d-оболочке. Вместе с О. В. Крыловым и В. М. Фроловым мы обследовали действие Ge в виде кристаллического порошка на нескольких каталитических процессах. Реакции $CO + O_2$ и $H_2 + O_2$ оказались неприемлемыми из-за слишком сильного сродства германия к кислороду. В обоих случаях Ge быстро поглощает кислород с прекращением каталитической реакции. Положительные результаты были получены с распадом спиртов. Метанол заметно разлагается на обескислороженном кристаллическом порошке германия по уравнению $CH_3OH = CO + 2H_2$ уже при $T = 400°$, что на 350° ниже начала заметного процесса в тех же сосудах без Ge*. Еще сильнее действие Ge на дегидрирование изопропилового спирта в ацетон $CH_3CHOHCH_3 = CH_3COCH_3 + H_2$ [12].

На кристаллических порошках Ge с небольшой поверхностью превращение при 170° достигает 50 % за полчаса (рис. 1). Наблюдаемая энергия активации реакции незначительна (4—5 ккал). Даже небольшое количество хемосорбированного кислорода сильно тормозит реакцию. Двуокись германия значительно менее активна, чем германий, и вызывает преиму-

---

* В этой связи см. также [11].

щественно дегидратацию. Это показывает, что катализатором для двух указанных реакций окислительного типа действительно является германий в виде простого тела *. Следовательно, несмотря на отсутствие d-электронов, германий оказывается активным катализатором отдельных окислительно-восстановительных реакций. Он хорошо катализирует также топохимические процессы распада гидридов мышьяка, германия и сурьмы, но еще не выяснено, имеет ли здесь место тот же тип катализа [13]. Хорошая изученность физики Ge делает его благодарным объектом для исследования связи каталитических свойств с электронными.

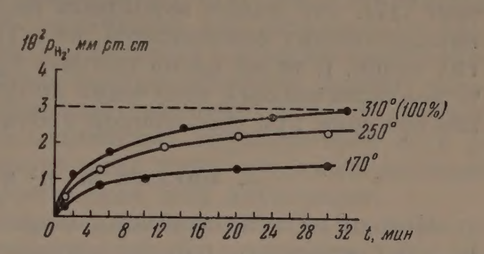


Рис. 1. Распад изопропилового спирта ($CH_3CHOHCH_3 \rightarrow H_2 + CH_3COCH_3$) на Ge при начальном давлении $3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.

Ближайшими изоэлектронными аналогами германия и кремния являются бинарные соединения типа $A^{III}B^{V}$ и $A^{II}B^{VI}$, например, GaAs или CdTe, у которых среднее число электронов, приходящихся на один атом, то же, что у германия и кремния, и кристаллическая структура имеет много общего с последними [14, 15]. Как правило, эти соединения не содержат переходных элементов. Изучение их каталитических свойств представляет поэтому большой принципиальный интерес. Пока в нашей лаборатории в этом направлении удалось обследовать сульфид, селенид и теллурид цинка **. Все три препарата принадлежат к типу $A^{II}B^{VI}$ и

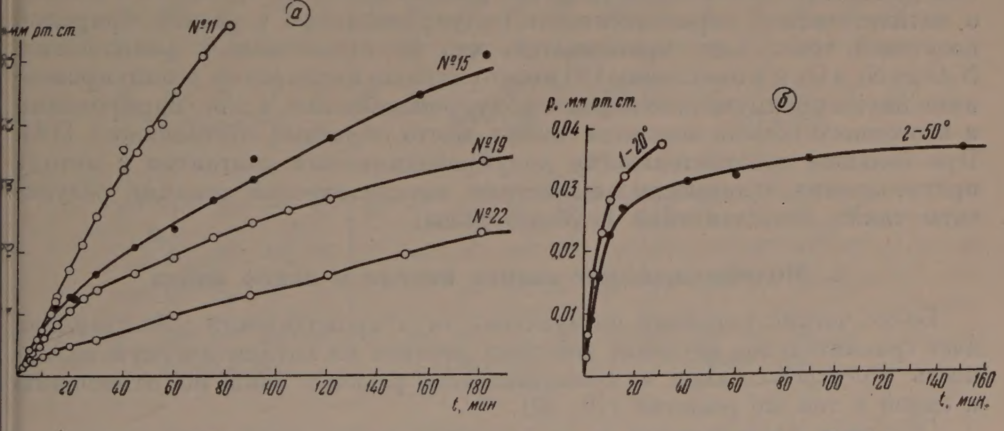


Рис. 2. Распад изопропилового спирта на: *а* — ZnSe и *б* — ZnTe

кристаллизуются в решетке цинковой обманки, близкой к решетке алмаза. Они оказались активными дегидрирующими катализаторами для изопропилового спирта с активностью, резко растущей с ростом атомного веса металла (рис. 2). Одновременно понижается их химическая устойчивость в условиях реакции. ZnTe работает уже при комнатной температуре. Таким образом, присутствие незаполненных электронных d-оболочек у атомов кристаллической решетки бинарных соединений типа $A^{II}B^{VI}$ необя-

* За время после конференции выяснена способность германия в виде конденсированной пленки катализировать и ряд других реакций [53].

** Селенид цинка в высокодисперсном состоянии, приготовленный осаждением из растворов, был нам предоставлен М. С. Беленьким (Азерб. политехнический институт); теллурид цинка, полученный в виде кристаллического порошка из сплава,— Н. А. Горюновой (ЛФТИ). Пользуюсь случаем выразить им за это благодарность.

зательно в полупроводниковом катализе. Из этого еще не следует отсутствие в хемосорбции и катализе особых эффектов, обусловленных d-электронами. После работ Даудена и других [16] для металлов и после наших работ [8] для окислов значение этих электронов можно считать установленным, а по электропроводности бинарные полупроводники, содержащие переходные элементы, обладают определенным своеобразием, приведшим Шоттки и других к введению понятия «полупроводников с открытой полосой» [17]. Это делает вероятным наличие у полупроводников этого типа каталитических особенностей, не встречающихся у полупроводников других типов. В то же время наличие пробелов в d-оболочке — один из факторов, облегчающих получение полупровоников с малой шириной запрещенной зоны при повышенной прочности кристаллической решетки.

3. Катализ на n- и p-полупроводниках

Исходя из существующих концепций полупроводникового катализа, нельзя предсказать, в каких случаях можно ожидать резких качественных различий в каталитическом действии n- и p-полупроводников. Не ясно также, должны ли обладать определенной каталитической специфичностью полупроводники со смешанной n, p-проводимостью, имеет ли значение гомогенное или гетерогенное расположение центров с n- и p-проводимостью и характер атомных и ионных деффектов решетки полупроводника. До постановки намеченных количественных опытов с дифференцированным и четким изменением типа проводимости и топографии размещения n- и p-центров (например с Ge) приходится довольствоваться качественными сопоставлениями. Некоторые авторы, сравнивая по литературным данным каталитическое действие разных окислов, приходят к выводу о каталитической неравноценности полупроводников с разной природой носителей тока. Так, принимается, что по отношению к разложению N_2O на N_2 и O_2 и к окислению CO молекулярным кислородом p-полупроводники имеют преимущество перед n-полупроводниками, а для гидрирования и изотопного обмена водорода имеют место обратные соотношения [18]. При большой чувствительности полупроводниковых контактов к методу приготовления, к примесям и к действию каталитической реакции результаты таких сопоставлений неубедительны.

4. Модифицирование закиси никеля и окиси цинка

Более четкие указания на значение типа проводимости для катализа дает сравнительное изучение действия добавок на каталитическую активность полупроводников с проводимостью разного типа по отношению к одной и той же реакции [19, 20].

Объектом исследования в большинстве работ были закись никеля, как пример p-полупроводникового, и окись цинка, как пример n-полупроводникового катализатора окисления окиси углерода. Оба окисла способны реагировать, образуя твердые растворы с рядом окислов разной валентности. Как подробнее рассказано в [21], растворение двухвалентных окислов (MgO и ZnO) слабо влияет на каталитическую активность и электропроводность закиси никеля. Окись одновалентного лития вызывает сильный рост удельной электропроводности со столь же резким падением низкотемпературной каталитической активности, а окись трехвалентного железа оказывает противоположное действие. Результаты разных авторов по характеру влияния одних и тех же добавок не одинаковы, но во всех работах наблюдается антагонистическое действие одновалентных и трехвалентных окислов и совпадение сильных изменений электропроводности с сильными изменениями каталитической активности. В тех случиях, когда в сходных условиях изучались твердые растворы на основе n-проводящей окиси цинка и p-проводящей закиси никеля, все авторы

наблюдали противоположное влияние одних и тех же добавок на каталитические свойства электронно- и дырочнопроводящих препаратов. При изотопном обмене $H_2 + D_2 = 2HD$ на окиси цинка введенные Me^+ и Me^{3+} по влиянию на активность также антагонисты, но в этом случае их действие на *n*-проводящую окись цинка [22] аналогично действию тех же добавок на *p*-проводящую NiO и противоположно их же действию на ZnO по отношению к окислению CO и разложению N_2O.

Влияние нарочито введенных и ненамеренно захваченных примесей на каталитическую активность очень характерно для катализа. Со значениями этих эффектов в катализе может сравниться только значение влияния примесей на электрические свойства полупроводников, поэтому установленное в ряде работ противоположное действие одних и тех же добавок на каталитические свойства полупроводниковых катализаторов *n*- и *p*-типа дает основание ожидать систематических и существенных различий в каталитических свойствах полупроводников этих двух типов.

Еще в 30-х гг. на основании экспериментальных работ по влиянию дозированных добавок примесей на каталитическую активность была выдвинута микрохимическая концепция активности катализаторов, в которой главная роль в образовании активной поверхности индивидуальных веществ приписывалась примесям, захватываемым твердым телом, и отклонениям от стехиометрии [23].

Как правило, примесь при малом ее содержании (γ) активирует контакт. Пройдя через максимум при некотором оптимальном γ, это действие сменяется резким снижением активности при дальнейшем увеличении γ.

Чистый NiO:
Ni^{3+} O^{2-} Ni^{2+} O^{2-} Ni^{2+}
O^{2-} Ni^{3+} O^{2-} Ni^{3+} O^{2-}
□ O^{2-} Ni^{2+} O^{2-} Ni^{3+}
O^{2-} Ni^{2+} O^{2-} □ O^{2-}

NiO + Li_2O:
Ni^{2+} O^{2-} Li^+ O^{2-} Ni^{2+} O^{2-}
O^{2-} Ni^{3+} O^{2-} Ni^{3+} O^{2-} Ni^{2+}
Ni^{2+} O^{2-} Ni^{2+} O^{2-} Li^+ O^{2-}
O^{2-} Li^+ O^{2-} Ni^{2+} O^{2-} Ni^{3+}

NiO + Cr_2O_3:
Ni^{2+} O^{2-} Ni^{2+} O^{2-} Ni^{2+} O^{2-}
O^{2-} □ O^{2-} Ni^{3+} O^{2-} Ni^{2+}
Ni^{2+} O^{2-} Cr^{3+} O^{2-} □ O^{2-}
O^{2-} Cr^{3+} O^{2-} Ni^{2+} O^{2-} Cr^{3+}

(а)

Чистый ZnO:
Zn^{2+} O^{2-} Zn^{2+} O^{2-} Zn^{2+}
⊖ Zn^+
O^{2-} Zn^{2+} O^{2-} Zn^{2+} O^{2-}
Zn^+ ⊖
Zn^{2+} O^{2-} Zn^{2+} O^{2-} Zn^{2+}
⊖ ⊖ Zn^{2+}
O^{2-} Zn^{2+} O^{2-} Zn^{2+} O^{2-}

ZnO + Li_2O:
Zn^{2+} O^{2-} Zn^{2+} O^{2-} Zn^{2+} O^{2-}
Zn^+
O^{2-} Li^+ O^{2-} Zn^{2+} O^{2-} Zn^{2+}
⊖ Zn^+
Zn^{2+} O^{2-} Zn^{2+} O^{2-} Zn^{2+} O^{2-}
Zn^+
O^{2-} Zn^{2+} O^{2-} Li^+ O^{2-} Zn^{2+}

ZnO + Cr_2O_3:
Zn^{2+} O^{2-} Zn^{2+} O^{2-} Zn^{2+}
⊖
O^{2-} Cr^{3+} O^{2-} Zn^{2+} O^{2-}
⊖
Zn^{2+} O^{2-} Zn^{2+} O^{2-} Cr^{3+}
⊖ Zn^+
O^{2-} Zn^{2+} O^{2-} Zn^{2+} O^{2-}

(б)

Рис. 3. Структура по Гауффе [25], *а* — NiO и *б* — ZnO

Такие примеси в первую очередь изменяют энергию активации процесса. Симбатно с последней изменяется логарифм предэкспоненциального множителя k_0 в уравнении константы скорости $k = k_0 \exp(-E/RT)$; $\lg k_0$ и E связаны линейно:

$$\lg k_0 = \text{const} + \alpha E,$$

что приводит к ряду характерных эффектов.

Рассмотренный выше характер действия примесей типичен для модифицирующих добавок, изменяющих скорости основных этапов каталитического процесса и их соотношение [24]. Механизм действия модифицирующих примесей, являющихся основными регуляторами активности и избирательности действия катализаторов, до последнего времени оставался невыясненным. Действие добавок на NiO и ZnO показывает, что на их

каталитическую активность существенно влияют только вещества, сильно изменяющие электропроводность исходного материала, проявляя свойства типичных модифицирующих добавок. Эти данные, и особенно наличие эффектов компенсации при одновременном введении противоположно действующих окислов (например, Li_2O и Fe_2O_3 [21]), делают весьма вероятным, что электропроводность и каталитическая активность связаны с одними и теми же структурами**.

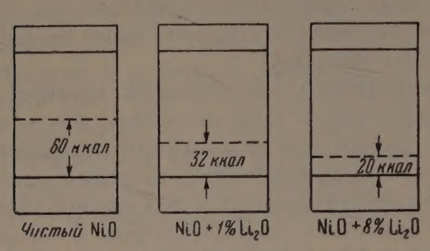


Рис. 4. Действие добавок Li_2O на NiO, по зонной схеме

Для конкретных случаев закиси никеля и окиси цинка вероятные варианты таких структур представлены на рис. 3. В первом случае важны группировки типа $Me^{3+}O^{2-}Ni^{2+}$□** или $Me^{3+}O^{2-}Li^{+}O^{2-}$. У окиси цинка, как указывалось еще в работе Мошковского и Шехтер [26], активность может быть связана с междуузельным цинком. В зонной модели примеси катионов иной валентности соответствует появление дополнительных примесных уровней (рис. 4).

Благодаря сопоставлению электропроводности с каталитической активностью для NiO и ZnO удалось выяснить природу структур, обусловливающих модифицирование. При этом характер действия добавки определяется в основном зарядом катиона вводимого окисла, а не размером этих катионов и другими величинами, обычно рассматриваемыми в подобных случаях в теории катализа.

5. Характер связи между электропроводностью полупроводников и их каталитическим действием

За последнее время появился ряд экспериментальных измерений электропроводности σ родственных катализаторов различной активности A. Из-за сопротивления межкристаллитных контактов и других осложнений такие измерения не дают абсолютных значений числа носителей тока и их подвижности. Обычно отсутствует также анализ природы носителей. Кроме того, при разной дисперсности исходных частиц наблюдаемые относительные значения удельной электропроводности и энергий активации могут быть ближе к объемным или к поверхностным величинам; поэтому нет оснований ожидать единообразной картины. Наиболее далеко идущий параллелизм электропроводности и каталитической активности был найден Чарменом, Гриффитсом и Марчел [27] при сравнении электропроводности смешанных катализаторов из окиси хрома и окиси алюминия с их каталитической активностью по отношению к превращению гептана в толуол (ароматизация). Для этой реакции (окислительно-восстановительного типа) авторы наблюдали полное сходство в форме доволно сложных кривых с максимумами, выражающими зависимость каталитической активности и электропроводности от состава. Количественно совпали энергии активации каталитического процесса и электропроводности. Это легче всего объяснить совпадением стадий, контролирующих электропроводность и катализ. Как видно из рис. 5, для окисления CO на NiO соотношения двух E иные: они совпадают только для одного препарата.

Более качественный, но также четкий параллелизм между начальной электропроводностью окиси цинка и его каталитической активностью при

* Предположение о наличии такой связи уже ранее было использовано Ф. Ф. Волькенштейном для объяснения модифицирования [54].

** □ — пробел в решетке.

изучении обмена $D_2 + H_2$ наблюдали Хеккельсбергер, Кларк и Бейли [28] для образцов, подвергнутых различной обработке. Такой же параллелизм при дегидрировании изопропилового спирта в ацетон наблюдали И. А. Мясников и С. Я. Пшежецкий [29] при обработке ZnO кислородом. Вероятно, к той же категории следует отнести наблюдения К. И. Матвеева и Г. К. Борескова [30] о параллельном изменении σ и A при работе ZnO в качестве катализатора распада метанола. Значительно сложнее корреляция σ и A в работе А. Белянского, И. Дереня и Г. Габера [31] со смешанными катализаторами (MgO, Cr_2O_3) и (ZnO, Fe_2O_3).

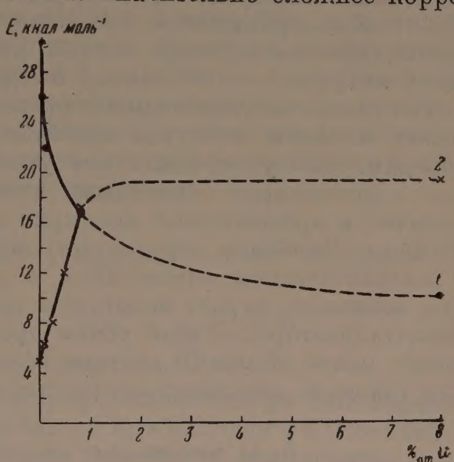


Рис. 5. Соотношение энергий активации: *1* — электропроводности и *2* — катализа для твердых растворов Li_2O в NiO

Таким образом, и в тех случаях, когда характер изменений контактов менее ясен, корреляция σ и A вплоть до параллелизма этих двух величин распространена в полупроводниковом катализе. Это открывает интересные перспективы контроля каталитических свойств образца одного и того же катализатора по электропроводности и улучшения известных катализаторов, руководствуясь измерениями электропроводности. По-видимому, этот путь закрыт при сравнении проводников, существенно отличающихся по электронному типу и химическому строению.

Известно много органических веществ с ярко выраженной полупроводимостью. У некоторых из них E электропроводности имеет тот же порядок величины, что у типичных неорганических полупроводниковых катализаторов. Систематические исследования кататалитических свойств органических полупроводников нам неизвестны. Однако вряд ли можно сомневаться, что органические полупроводники при близких значениях полупроводимости не катализируют или катализируют хуже неорганических [32] *. Обратная картина типична для металлов, у которых σ на много порядков выше, чем у неорганических полупроводников, а удельные значения A часто одного порядка. Не во всех случаях это можно объяснить блокирующим действием полупроводникового чехла, так как на наиболее благородных металлах этот чехол имеет толщину от одного до трех монослоев.

В рамках грубых приближений, принятых в большинстве работ по электронной теории хемосорбции и катализа [34, 35], столь резкое расхождение результатов сопоставления σ и A у препаратов одного и разных электронно-химических типов необъяснимо. Однако, кроме числа носителей тока, определяемого шириной запрещенной полосы и поляризацией поверхностного слоя, характер хемосорбции, и в первую очередь ее энергия активации и энергия образующихся поверхностных связей, определяются величиной обменных интегралов взаимодействия молекул (атомов) сорбтива с атомами поверхности, у которых непосредственно закрепляется адсорбирующаяся частица.

Роль ближайшего атома тем больше, чем больше ковалентная состав-

---

* В последнее время Циглер показал наличие выдающейся каталитической способности у осадков, образуемых триэтилалюминием с галогенидами металлов по отношению к полимеризации этилена в политен [33]. Вероятно, этот осадок — полупроводник, и не исключена возможность, что его действие в этом случае связано с полупроводимостью.

ляющая поверхностной химической связи. Как показывают измерения работы выхода, она очень велика, превышая 70 % даже для хемосорбции газов на металлах. Возможность образования ковалентных связей и их прочность в первую очередь определяются структурой электронных оболочек атомов, непосредственно связанных химической связью. При учете этого обстоятельства понятно, что металл, покрытый одноатомным слоем атомов кислорода или двух-,трехатомным слоем поверхностного окисла, в хемосорбционном отношении должен быть близок к объемному окислу того же металла; металл, покрытый слоем атомов азота или плоского нитрида,— к объемному нитриду и т. д., т. е. к полупроводникам. Точно так же полупроводящее органическое соединение, как хемосорбент, может по своим свойствам приближаться к твердым насыщенным углеводородам, если углеродный или углеродно-азотный скелет молекул окружен гомеополярно связанными атомами водорода. По этой же причине наличие в органической молекуле ионов двух- и более высокозарядных металлов (особенно переходных) может сближать их в хемосорбционном и каталитическом отношениях с неорганическими полупроводниками, что, возможно, играет некоторую роль в активности таких веществ, как биокатализаторы. С этой точки зрения среди органических полупроводников менее обычного состава вероятно нахождение катализаторов и для газовых окислительно-восстановительных реакций.

6. О механизме полупроводникового катализа

Каталитический процесс складывается из ряда стадий различной природы. Для гетерогенного катализа важной стадией является завершенная или незавершенная химическая адсорбция. Имеется много наблюдений по изменению σ полупроводников при такой адсорбции. Эти данные требуют осторожного отношения, во-первых, из-за возможного наложения еще более резких эффектов, вызываемых восстановлением и окислением объема твердого тела или его приповерхностного слоя, и, во-вторых, из-за появления сходных эффектов при физической адсорбции, не связанной непосредственно с катализом.

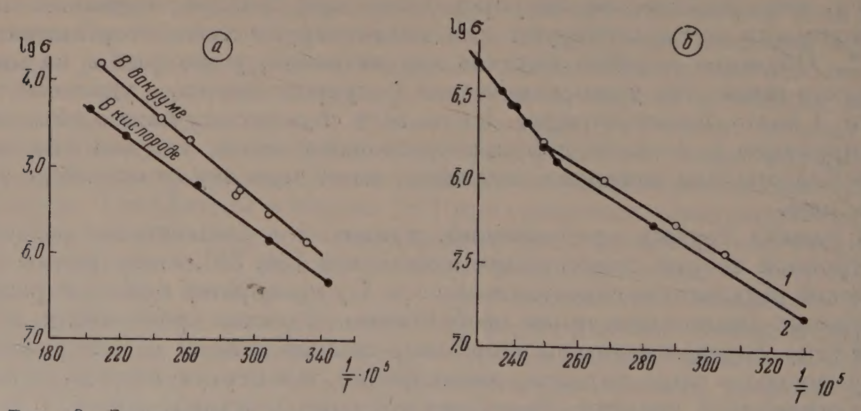


Рис. 6. Зависимость электропроводности от температуры: *а* — V_2O_5 и *б* — Cu_2O, прокаленной при 1000°; в образце *1* содержание кислорода больше, чем в образце *2*

По-видимому, характер изменения σ при специфической адсорбции одних и тех же веществ противоположен для примесных *n*- и *p*-полупроводников (рис. 6). На σ полупроводников обоих типов в противоположном направлении действуют молекулы доноров и акцепторов электронов. Этот антагонизм должен отсутствовать для полупроводников с собственной проводимостью. Изменение σ указывает на возможное участие носи-

телей тока—электронов и электронных дырок—в адсорбции в духе представлений Волькенштейна [36], Жермена [37] и Гауффе [25]. Вероятные типы поверхностных связей, образующихся в таких случаях, были недавно рассмотрены в отдельной публикации [38].

Как показывают имеющиеся немногочисленные измерения влияния адсорбции на работу выхода, адсорбция сопровождается образованием двойного электрического слоя с отрицательным (реже — положительным) зарядом у адсорбированных молекул. Можно думать, что, в частности, при типичном для полупроводников катализе окисления молекулярным кислородом процесс начинается адсорбцией с переходом электрона к кислороду и что далее адсорбированный ион-радикал кислорода O_2 реагирует с CO, H_2, этиленом и т. д., вызывая окисление с промежуточным образованием перекисных форм. На одном из этапов электрон возвращается к полупроводнику, восстанавливая электронейтральность.

Например:

$$\mathrm{Kat}^{\oplus\ominus} + O_2 \rightarrow \mathrm{Kat}^{\oplus} \ldots O_2 \xrightarrow{\ominus + C_2H_4} \mathrm{Kat}^{\oplus} \ldots [O_2C_2H_4]^{\ominus} \rightarrow \mathrm{Kat}^{\oplus\ominus} + 2CH_2O$$

или

$$O_2^{\ominus} \ldots \mathrm{Kat}^{\oplus} + CO \rightleftarrows O_2^{\ominus} \ldots \mathrm{Kat}^{\oplus\ominus} \ldots CO^{\oplus} \rightarrow \mathrm{Kat}^{\oplus} \ldots CO_3^{\ominus} \rightarrow$$
$$\rightarrow \mathrm{Kat}^{\oplus} \ldots O^{\ominus} + CO_2 \xrightarrow{CO} CO_2 + \mathrm{Kat}^{\oplus\ominus}.$$

Для процессов такого типа n- и p-полупроводники могут быть неравноценными. Иногда процесс может облегчаться при наличии на поверхности полупроводника донорных и акцепторных участков с разделением функции между ними и выравниванием заряда перемещением электронов через твердую фазу, как это показано на рис. 7 для разложения перекиси водорода [39]. Скорость каталитического процесса может контролироваться одной из хемосорбционных стадий (например, хемосорбцией O_2 на донорных участках или хемосорбцией CO на участках, покрытых O_2^-). Абсолютная скорость такого процесса может очень сильно зависеть от того, будет ли поглощение происходить только там, где в данный момент находится свободный электрон или, соответственно, электронная дырка, или при ударе о любой участок с извлечением из решетки требующихся электрона или дырки. В тех случаях, когда стерические множители хемосорбции [40] непомерно малы, вероятнее первое предположение.



Рис. 7. Схема распада H_2O_2

Когда адсорбция на электроне и дырке не требует энергии активации, наблюдаемая энергия активации хемосорбции и катализа совпадает с энергией активации проводимости (равняясь ширине запрещенной зоны или ее половине). При наличии дополнительного барьера для электронного перехода между решеткой и молекулой $E_{кат} = E_{хемос} > E_{электропр}$.

Гауффе и Энгель [41] и Вейс [42] показали неизбежность искривления поверхностных электронных уровней при адсорбции с участием электронов и дырок полупроводника с одновременным изменением ширины запрещенной зоны. Это приводит к одновременному изменению числа свободных носителей тока и энергии активации проводимости. Изменение последней, в свою очередь, может изменять энергию активации адсорбционных процессов и контролируемого им катализа.

Приняв изменение числа электронов в поверхностном слое Δn_{ee} равным числу адсорбированных молекул q и изменение энергии активации ΔE пропорциональным Δn_{ee}, получаем:

$$dq/dt = \mathrm{const} \cdot \exp\left[-\frac{E_0 - \beta q}{RT}\right] = k \exp(-\alpha q)$$

или

$$q = \alpha^{-1} \ln (t + t_0) + C,$$

причем $t_0 = 1/C$.

Это новое объяснение характерной для хемосорбции логарифмической кинетической изотермы, открытой Зельдовичем и автором [43] и оказавшейся в последнее время в центре теоретической дискуссии [44, 45]. Вторая, столь же распространенная, параболическая кинетическая изотерма Бенхейма $q = at^{1/n}$ получается при логарифмическом изменении энергии активации хемосорбции с числом прореагировавших электронов (дырок):

$$E_q \approx (n - 1) RT \ln q.$$

Из участия в хемосорбции электронов и дырок полупроводника с заряжением поверхности вытекает возможность изменения удельной хемосорбционной и каталитической активности при достаточно сильном изменении дисперсности. Размеры кристалликов зерен, при которых этот эффект должен появиться, зависят от концентрации свободных носителей тока в твердом теле и от величины их свободного пробега. Наличие электронно-дырочного равновесия и заряжение поверхности полупроводника вносят реальное физическое содержание в неоднократно постулированное некулоновское отталкивание непосредственно не соприкасающихся адсорбированных молекул.

При принимавшихся до сих пор исходных приближениях теоретический анализ этого вопроса возможен только для заполнений лежащих у нижней границы обычных измерений. Только к очень малым заполнениям имеет смысл применять статические и кинетические изотермы электронной адсорбции. Наблюдаемые при этом изменения слишком велики для кулоновского отталкивания. Часть их, вероятно, может быть объяснена взаимодействием указанного выше типа, но наиболее сильные эффекты обусловлены биографической неоднородностью. Для выбора между нею и взаимодействием, а также для определения величины последнего и характера неоднородности в последнее время разработана группа эффективных изотопных методов [46]. Они могут представить интерес и при изучении других, чисто физических, свойств полупроводников, так как эффекты биографической неоднородности и взаимодействия могут наблюдаться у твердых тел при самых различных явлениях.

7. О новых явлениях и задачах теории

При электронном механизме молекулы исходных веществ и продуктов химической реакции, хемосорбированные на полупроводнике, участвуют как донорные и акцепторные примеси в электронно-дырочном равновесии и в образовании заряженного пограничного слоя. В тех случаях, когда связанные с этим эффекты значительны, принципиально не применимы исходные представления ленгмюровской кинетики каталитических процессов и ограничен круг применения уравнений, вытекающих из теории процессов на широко-неоднородных поверхностях. Характерно появление возможности, наряду с отталкиванием, взаимного притяжения адсорбированных молекул, сопровождающегося ростом Q и уменьшением E; далее исчезает равенство действия на Q и E эквивалентных количеств разных веществ при их сходном размещении. При адсорбции посторонних веществ, кроме торможения, сводимого к блокировке однородной или неоднородной поверхности, должно существовать активирование и модифицирование, причем характер действия должен, в первую очередь, определяться акцепторно-донорными свойствами молекул сорбтива.

Участие электронов и электронных дырок в хемосорбции и катализе на полупроводниках по-новому ставит вопрос об активных формах и цепях

в катализе. Переход электрона и дырки создает заряженные поверхностные ионы-радикалы, аналогичные промежуточным формам окислительно-восстановительных процессов в растворах. Такие формы, а не незаряженные свободные атомы и радикалы и насыщенные нейтральные молекулы газовой кинетики должны преобладать в полупроводниковом катализе [47].

Поскольку активные формы гетерогенного полупроводникового катализа существенно отличаются от активных форм, типичных для гомогенных газовых реакций, иной конкретный механизм должны иметь плоские цепи, на вероятную роль которых в катализе впервые указали Семенов и Воеводский [48]. Реальность их после последних работ по механизму синтеза углеводородов из CO и H_2 [49] и распределению дейтерия при изотопном гетерогенном обмене и катализе [50] для наращивания углеводородной цепочки и изотопного обмена не вызывает сомнений. На вероятность зарождения, развития и обрыва плоских цепей, а также на переход цепи в газовый объем должны оказывать влияние электрические поверхностные факторы.

Заключение

Проведенный обзор проблем полупроводникового катализа не может быть исчерпывающим как из-за ограниченности места, так и из-за новизны области. Химик, начинающий изучать полупроводниковый катализ, находится в положении известного мольеровского героя, который, на старости лет разбогатев, узнал, к своему удивлению, что он всю жизнь говорил прозой. Наверное, при этом его проза не находилась на уровне лучших образцов современной ему французской художественной литературы. Это же справедливо и по отношению к полупроводниковой прозе химиков. Разница заключается в том, что «буржуа во дворянстве» мог не писать ни прозаических, ни стихотворных произведений, а развитие науки требует от химиков срочной разработки теории полупроводникового катализа. По мере развития соответствующих работ будут уточняться старые и выявляться новые задачи, и перестройка наших представлений и методов пойдет много дальше пределов, видимых нами сейчас. В частности, вероятно создание нового раздела кинетики каталитических реакций, полностью отказавшейся от ленгмюровских предпосылок и непосредственно оперирующей электронными процессами в пограничном слое.

Однако для того, чтобы работа над коренной перестройкой кинетики и над такими ведущими проблемами катализа, как проблема подбора полупроводниковых катализаторов на научной основе, была продуктивной, необходимо накопление полноценного экспериментального материала. Это, в свою очередь, упирается в разработку надежных методов изучения полупроводниковых свойств контактов в типичных для катализа формах. В этой области задачи физики и химии полупроводниковых материалов переплетаются самым тесным образом, и успех в большой степени зависит от постановки совместных комплексных работ и привлечения внимания физиков к этой новой для них области.

Недостаток систематических и надежных экспериментальных данных будет, вероятно, скоро устранен, и тогда только начнет по-настоящему ощущаться недоработанность теории, о которой здесь много говорилось всеми докладчиками. Для катализа в первую очередь необходимо перейти от односторонних приближений, учитывающих только электронно-дырочное равновесие и наличие зон в кристалле или одни лишь изменения заряда поверхности и искривление зон при адсорбции, к концепциям, учитывающим одновременно разные факторы первого порядка.

Применительно к проблеме влияния адсорбции на электропроводность и работу выхода первая успешная попытка такого рода была сделана Сандомирским [51]. Весьма перспективным представляется начатое Коутецким

[52] применение к хемосорбции и катализу, вместе с зонной теорией, метода молекулярных орбит, позволяющее лучше, чем в работах, сделанных другими методами, учесть детальное электронное строение молекул и перебрасывающее мостик между электронной теорией полупроводников и квантовой химией молекул. Необходимо совместное использование зонной теории полупроводников, теории пограничного слоя и метода молекулярных орбит при решении основных задач и синтез их положений в новых, более широких концепциях.

Из пробелов общей теории в катализе особенно ощущаются: 1) недостаточная ясность теоретических представлений в вопросе о поверхностных свойствах полупроводников, в особенности высокодисперсных, 2) недоработанность теории в вопросе об объемных и поверхностных свойствах полупроводников, содержащих атомы переходных элементов, 3) невозможность вывода свойств полупроводника из электронных свойств и размеров атомов, образующих решетку.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Рогинский С. З., Сб. Проблемы кинетики и катализа, 4, 187 (1937); Acta Physicochim., 9, 475 (1938).
2. Müller E. W., Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. — B., 1953.
3. Рогинский С. З., Третьяков И. И., ДАН СССР, 105, 112 (1955); Третьяков И. И., Рогинский С. З., ДАН СССР, 107, 857 (1956).
4. Schlier R. E., Farnsworth H. E., J. Appl. Phys., 25, 1333 (1954); Bull. Am. Phys. Soc., 29, 35 (1954).
5. Рогинский С. З., Сб. Проблемы кинетики и катализа, 6, 9 (1949).
6. Germain T., Bull. Union Phys., 49, 385 (1955).
7. Риз А., Химия кристаллов с дефектами. —ИЛ, М., 1956.
8. Елович С. Ю., Жаброва Г. М., Марголис Л. Я., Рогинский С. З., ДАН СССР, 52, 421 (1946).
9. Писаржевский Л. В., Розенберг М. А., Электрон в химии растворов и электрохимии. — Изд. АН УССР, Киев, 1956.
10. Рогинский С. З., ЖФХ, 6, 334 (1935).
11. Taylor H., Can. J. Chem., 33, 838 (1955).
12. Крылов О. В., Фролов В. М., Рогинский С. З., ДАН СССР, 111, 623 (1956).
13. Tamaru K., Boudart M., Taylor H., J. Phys. Chem., 59, 801 (1955).
14. Volz S. E., Weller S. W., J. Phys. Chem., 59, 569 (1955).
15. Горюнова Н. А., Сб. Вопросы исследования полупроводников и процессов полупроводниковой металлургии, стр. 29.—Изд. АН СССР, М., 1955; Горюнова Н. А., Коломиец Б. Т., ЖТФ, 25, 984 (1955).
16. Dauden D. A., J. Chem. Soc., 242 (1950); Ind. Eng. Chem., 44, 977 (1952).
17. Krebs H., Schottky W., Halbleiterprobleme, 1, 25 (1954); Parravano G., J. Chem. Phys., 23, 5 (1955).
18. Stone F. S., Chemistry of the solid state, Ed W. E. Garner. p. 367.—London. 1955; Engell H. I., Halbleiterprobleme, 1, 249 (1954).
19. Schwab G. M., Block J., Z. phys. Chem., 1, 92 (1955); Z. Electrochem., 58, 756 (1954).
20. Parravano G., J. Am. Chem. Soc., 75, 1448, 1482 (1953); G. Parravano, Boudart M., Advances in catalysis, 7, 50 (1955).
21. Кейер Н. П., Рогинский С. З., Сазонова И. С., ДАН СССР, 105, 859 (1956).
22. Cimino A., Cipollini E., Molinari E., Naturwiss., 43, 3, 58 (1956).
23. Рогинский С. З., ЖФХ, 15, 1 (1940); Макаров Б. В., Родин Б. А., Эмануэль Н. М., Кинетика химических реакций. Литографированный курс по лекциям проф. М. З. Рогинского. — Ленингр. индустр. ин-т, 1939.
24. Рогинский С. З., ДАН СССР, 87, 1013 (1952); Сб. Гетерогенный катализ в химической промышленности, стр. 29.—ГНТИ, Хим. лит., М., 1955.
25. Hauffe K., Reaktionen an und in festen Stoffen. — Springer, Berlin, 1954.
26. Шехтер А. Б., Мошковский Ю. Ш., ДАН СССР, 89, 1075 (1953).
27. Charman R. P., Griffith R. H., J. D. F. Marsh, Proc. Roy. Soc., 224, 419 (1954).

28. Heckelsberger L. F., Clark A., Baily G. S., J. Phys. Chem., 60, 559 (1956).
29. Мясников И. А., Пшежецкий С. Л., Сб. Проблемы кинетики и катализа 8, 34 (1955).
30. Матвеев К. И., Боресков Г. К., Сб. Проблемы кинетики и катализа, 8, 165 (1955).
31. Белянский А., Дерень И., Габер И., Бюлл. Польск. АН, отд. 3, 3, 221 (1955).
32. Calvin M., Cockbain E. G., Polanyi M., Trans. Faraday Soc., 32, 1443 (1936); Polanyi M., Ibid. 34, 1191 (1938).
33. Топчиев А. В., Кренцель Б. А., Усп. химии, 25, 921 (1956).
34. Волькенштейн Ф. Ф., ЖФХ, 27, 159, 167 (1953); Сб. Гетерогенный катализ в химической промышленности, стр. 213.— ГНТИ, Хим. лит., М., 1955.
35. Aigrain P., Dugas C., Z. Electrochem., 56, 363 (1952).
36. Волькенштейн Ф. Ф., Сандомирский В. Б., Сб. Проблемы кинетики и катализа, 8, 189 (1955).
37. Germain I. E., C. R. Acad. sci., 238, 236, 345 (1954); J. Chim. Phys., 51, 263 (1954).
38. Волькенштейн Ф. Ф., Рогинский С. З., ЖФХ, 29, 485 (1955).
39. Рогинский С. З., Сб. Проблемы кинетики и катализа, 8, 110 (1955).
40. Рогинский С. З., Сб. Проблемы кинетики и катализа, 3, 356 (1935); Лейпунский О. И., ДАН СССР, 1, 31 (1935); Acta Physicochim., II, 737 (1935).
41. Hayffe K., Z. angew. Chem., 67, 189 (1955).
42. Weisz P. B., J. Chem. Phys., 20, 1483 (1952); 21, 1531 (1953).
43. Рогинский С. З., Зельдович Я. Б., Acta Physiocochim., 1, 554, 595 (1934); Зельдович Я. Б., ЖЭТФ, 5, 22 (1935); Рогинский С. З., Nature, 134, 935 (1934).
44. Landsberg P. T., J. Chem. Phys., 23, 1079 (1955).
45. Taylor H., Thon N., J. Am. Chem. Soc., 74, 4169 (1952); 75, 2747 (1953).
46. Рогинский С. З., Сб. Проблемы кинетики и катализа, 9 (1957).
47. Крылов О. В., Рогинский С. З., Изв. АН СССР, ОХН, *2*, 145 (1956)
48. Семенов Н. Н., Воеводский В. В., Сб. Гетерогенный катализ в химической промышленности, стр. 233. — Госхимиздат, М., 1955.
49. Головина О. А., Рогинский С. З., Сахаров М. М., Эйдус Я. Т., ДАН СССР, 108, *3* (1956).
50. Рогинский С. З., Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. — Изд. АН СССР, М., 1956.
51. Сандомирский Б. В., Диссертация, ИФХ АН СССР, 1956.
52. Koutecki J., ДАН СССР, 101, 119 (1955); Chem. listy, 50, 677 (1956).
53. Рогинский С. З., Хим. наука и пром., *2*, 137 (1957).
54. Волькенштейн. Ф. Ф., ЖФХ, 25, 1244 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Ф. Ф. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

О ЗАДАЧАХ, СТОЯЩИХ ПЕРЕД ТЕОРИЕЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ КАТАЛИЗА

(Выступление по докладам С. И. Пекара и А. И. Ансельма на пленарном заседании)

В докладах С. И. Пекара и А. И. Ансельма был сформулирован ряд задач, стоящих перед теорией полупроводников. К этому списку я хотел бы прибавить еще одну группу задач, которые до последнего времени оставались вне поля зрения теоретиков. Это — задачи, возникающие перед нами, когда мы из объема полупроводника выходим на его поверхность.

Среди прочих своих свойств поверхность полупроводника обладает одним специфическим свойством — способностью катализировать многие химические реакции. Если смесь газов, между которыми протекает некая химическая реакция, привести в соприкосновение с поверхностью полупроводника, то скорость реакции существенно увеличивается. Полупроводник выступает в роли катализатора.

Дело сводится к тому, что молекулы реагирующих газов адсорбируются на поверхности полупроводника, затем, оставаясь в адсорбированном состоянии, вступают в реакции между собой, после чего продукты реакции десорбируются. Таким образом, реакция из газовой фазы практически переносится на поверхность полупроводника. Возникает вопрос: почему это приводит к ее существенному ускорению (иногда в тысячи и в десятки тысяч раз)?

Может показаться, что проблема каталитического действия полупроводников — проблема химии, а не проблема физики полупроводников. В действительности, однако, полупроводник выступает здесь не в роли инертной подкладки, на которой разыгрываются химические процессы, а в роли активного участника процесса. Он участвует в промежуточных стадиях реакции на правах одной из компонент реакции, а по окончании акта реакции полностью регенерируется, т. е. выходит из игры (и это характерно) в том же виде, в каком он вступал в игру. Каталитическая способность поверхности полупроводника зависит от природы полупроводника и находится в тесной связи (об этом говорят экспериментальные факты) с электронными процессами, в нем протекающими.

Механизм каталитического действия полупроводника скрыт внутри самого полупроводника. Задача состоит в том, чтобы вскрыть этот механизм. Это — одна из проблем теории полупроводников. Перечислим некоторые задачи, которые встают перед теоретиком, вступающим в эту область.

Всякий каталитический процесс на поверхности полупроводника всегда начинается с акта адсорбции. Адсорбция, с которой мы здесь имеем дело, это не обычная, так называемая «физическая» адсорбция, обусловленная силами Ван-дер-Ваальса, силами электростатической поляризации или электрического изображения. Адсорбция, с которой мы имеем дело в катализе, представляет собой так называемую «хемосорбцию», т. е. ад-

сорбцию, обусловленную силами химической природы (силами обменного типа). Это — адсорбция, представляющая собой химическое соединение газовой молекулы с твердым телом.

«Физическая» и «химическая» адсорбции требуют от теоретика существенно различных подходов к задаче.

Если при «физической» адсорбции адсорбент и адсорбтив представляют собой две независимые системы и действие адсорбента на адсорбтив может рассматриваться как слабое возмущение, то в случае «химической» адсорбции кристалл полупроводника и газовая молекула, адсорбированная на его поверхности, представляют собой единую квантовомеханическую систему и должны рассматриваться как одно целое.

Каков механизм химической адсорбции, т. е. механизм образования химической связи между кристаллом и газовой молекулой? Этот вопрос до последнего времени почти не был теоретически исследован. Вот первая задача, встающая перед теоретиком.

Химическая адсорбция требует, как правило, некоторой энергии активации. Происхождение этой энергии активации объясняют обычно, вводя представление о потенциальном барьере на адсорбционной кривой, т. е. на кривой, изображающей энергию системы как функцию расстояния между адсорбирующейся молекулой и твердым телом. Роль барьера сводится к тому, что он преграждает доступ к поверхности всем молекулам, кинетическая энергия которых достаточно мала.

Каково происхождение потенциального барьера на адсорбционной кривой, происхождение энергии активации, требующейся для того, чтобы вообще шла химическая адсорбция? Вот вторая задача, встающая перед теоретиком.

При химической адсорбции часто происходит диссоциация молекулы: молекула разваливается на две части. Иначе говоря, в результате адсорбции разрывается связь, соединяющая в молекуле два атома или две группы атомов. Это можно считать экспериментально установленным фактом. На поверхности оказываются адсорбированными не сами молекулы, а осколки этих молекул.

Каков механизм такой диссоциации, происходящей в момент адсорбции? Этот механизм остается неясным. Вот третья задача, ждущая теоретического анализа.

Каталитическое действие полупроводника существенно зависит от природы и концентрации примесей, содержащихся в его объеме. Некоторые примеси, введенные в ничтожных концентрациях, подавляют каталитическую активность полупроводника (так называемые «яды»), в то время как другие, наоборот, увеличивают ее на несколько порядков (так называемые «промоторы»). Одна и та же примесь по отношению к одной реакции может быть ядом, а по отношению к другой — промотором. Замечательно, что по отношению к одной и той же реакции одна и та же примесь может выступать в роли промотора или в роли яда, в зависимости от того, какова концентрация примеси, и с какой областью температур мы имеем дело.

Каким же образом (за счет какого механизма) примеси, введенные внутрь кристалла, оказывают столь существенное действие на химические процессы, протекающие на его поверхности?

Перенос реакции из газовой фазы на поверхность катализатора (а к этому и сводится действие катализатора) приводит, как я уже говорил, к ускорению реакции. Это значит, что в адсорбированном состоянии молекулы приобретают повышенную реакционную способность. Чем это вызвано? Каким образом в результате акта адсорбции молекула делается более реакционно-способной? Почему это действие полупроводника связано (а это, по-видимому, является экспериментальным фактом) с концентрацией содержащихся в нем свободных электронов и дырок?

Вот еще одна (пожалуй, центральная) задача, требующая решения.

Мы перечислили только некоторые задачи, встающие перед теорией полупроводников в связи с проблемой катализа.

Задачи этого рода в течение последних лет являются предметом теоретического исследования в лаборатории катализа Института физической химии Академии наук. Кое-что, как будто, уже становится ясным, но далеко еще не все.

Вопросы этого круга до некоторой степени будут освещены в докладах настоящей конфренции на секции полупроводникового катализа.

Такая секция в истории полупроводниковых конференций появляется впервые. Это не значит, конечно, что катализ на полупроводниках только сейчас делается предметом изучения. Химики уже давно занимаются катализом, но они не знали до сих пор (часто не знают и теперь), что их катализаторы суть полупроводники; точно так же, как физики, занимающиеся полупроводниками, часто не знают, что их полупроводники обладают каталитическим действием и уже давно используются в химической промышленности в качестве катализаторов.

Включение вопросов полупроводникового катализа в повестку дня настоящей конференции означает, что впервые проблема катализа ставится под углом зрения физики полупроводников. А эта проблема действительно становится проблемой физики полупроводников (и даже теории полупроводников), как только мы ставим перед собой вопрос о физическом механизме явления.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXI, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Ф. Ф. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО КАТАЛИЗА

(Выступление по докладу С. З. Рогинского на пленарном заседании)

Я позволю себе сказать несколько слов в дополнение к докладу С. З. Рогинского. Я не буду сейчас говорить о теоретических вопросах. Этим вопросам будет специально посвящен мой доклад *. Я хочу сказать сейчас, в дополнение к докладу С. З. Рогинского, о некоторых экспериментальных фактах. О фактах, которые, как мне кажется, свидетельствуют о тесной связи между электронными свойствами полупроводника и его каталитическими и адсорбционными свойствами.

Всякий каталитический процесс на поверхности полупроводника начинается с акта хемосорбции. Адсорбированная молекула в этом случае образует с твердым телом химическое соединение, волновые функции молекулы и решетки существенно перекрываются (это и является признаком химической адсорбции), так что кристалл и хемосорбированная на его поверхности молекула образуют единую квантовомеханическую систему и должны рассматриваться как одно целое.

Хемосорбированные молекулы, следовательно, играют роль примеси на поверхности полупроводника. Их появление означает появление поверхностных локальных уровней, которые могут быть акцепторного или донорного типа в зависимости от природы адсорбированных молекул.

При установлении в системе электронного равновесия эти уровни в той или иной степени заполняются электронами (в случае акцепторных уровней) или дырками (в случае донорных уровней), в результате чего поверхность заряжается относительно объема. Таким образом, хемосорбция всегда имеет своим результатом заряжение поверхности.

Сразу ясно, что̀ отсюда проистекает. Энергетические зоны искривляются около поверхности, и, следовательно, изменяется работа выхода полупроводника, и может измениться его электропроводность. Последнее имеет место, конечно, в случае достаточно маленьких кристалликов, когда изменение электропроводности в поверхностном слое полупроводника, обусловленное искривлением зон, может сказаться на его электропроводности в целом. Такое изменение работы выхода и электропроводности под влиянием адсорбции действительно наблюдалось В. И. Ляшенко и И. И. Степко, а также многими другими авторами.

Таким образом, хемосорбированная молекула, как всякий примесный центр, может находиться в нейтральном или в заряженном состоянии. Существенно, что прочность ее связи с решеткой в этих двух состояниях, как это можно показать, различна. При локализации электрона или дырки на нейтральной молекуле ее связь с поверхностью упрочняется. Вместе с тем изменяется ее реакционная способность, т. е. способность вступать в химические соединения с другими адсорбированными молекулами или с молекулами, налетающими из газовой фазы.

Вероятность того, что данная хемосорбированная молекула будет сидеть на поверхности в нейтральном или заряженном состоянии (иначе

* Доклад Ф. Ф. Волькенштейна публикуется в Известиях АН СССР, ОХН.

говоря, вероятность того, что она будет менее или более прочно связана с поверхностью, или, наконец, выражаясь еще иначе, вероятность того, что она будет более или менее реакционно-способной), зависит, очевидно, от положения уровня химического потенциала. Иначе говоря, эта вероятность находится в непосредственной связи с концентрацией свободных электронов или дырок в кристалле.

Об этом свидетельствуют, например, опыты И. Хэдвелла, который исследовал адсорбционную способность сульфида ртути в зависимости от ее стехиометрического состава (заметим, что адсорбционная способность характеризует собой прочность связи адсорбированных молекул с поверхностью адсорбента). Оказалось, что чем сильнее нарушена стехиометрия внутри кристалла и чем, следовательно, больше его электропроводность, тем больше адсорбционная способность поверхности, т. е. тем большее количество молекул при прочих равных условиях (давлении и температуре) удерживается на поверхности в равновесии с газовой фазой.

Об этом свидетельствуют также опыты по влиянию освещения на адсорбционную способность. И. Хэдвелл, а также А. Луикс, С. Норд и Г. Ренс наблюдали резкое увеличение адсорбционной способности поверхности под влиянием освещения. Замечательно при этом, что такое действие освещения имеет место не при любых, а только при фотоэлектрически активных чатотах, вызывающих внутренний фотоэффект в кристалле.

В некоторых случаях освещение приводит к противоположному эффекту: не к увеличению, а, наоборот, к уменьшению адсорбционной способности. Я имею в виду опыты А. Н. Теренина с сотрудниками, а также последние опыты И. А. Мясникова, наблюдавшего фотодесорбцию кислорода с кристаллов окиси цинка. В этом случае фотодесорбция происходила при освещении кристалла частотами, принадлежащими к собственной полосе поглощения. Я думаю, что здесь имеет место тот же экситонный механизм, с которым имели дело В. Е. Лашкарев, а также В. П. Жузе и С. М. Рывкин при исследовании фотопроводимости в закиси меди. В результате взаимодействия с экситоном хемосорбированная молекула освобождается от локализованного на ней электрона (или дырки), в результате чего ее связь с поверхностью ослабляется и акт десорбции облегчается.

Я привел все эти факты для иллюстрации того, что электроны кристаллической решетки принимают, по-видимому, непосредственное участие в механизме хемосорбции. При хемосорбции (а хемосорбция является первой стадией всякого каталитического процесса) неизбежно включается в игру вся решетка адсорбента как целое.

Теперь перейдем к другой группе фактов. Я хочу сказать о влиянии примесей, введенных внутрь полупроводника, на его каталитическую активность.

Каталитическую активность данного полупроводника по отношению к данной реакции характеризуют константой скорости K, которая обычно удовлетворяет закону Аррениуса:

$$K = K_0 e^{-E/kT}. \qquad (*)$$

Заметим, что в координатах $\left(\lg K, \frac{1}{T}\right)$ закон Аррениуса изображается прямой линией, которая, однако, может испытывать изломы, похожие на те изломы, которые наблюдаются на прямых электропроводности. Это изображено на рис. 1, взятом из работы Л. Я. Марголис и О. М. Тодеса, которые исследовали реакцию окисления этилена на магнийхромовом и меднохромовом катализаторах.

Введение примеси в полупроводник приводит к изменению значения как энергии активации E, так и предэкспоненциального множителя K_0 в законе Аррениуса (*). В результате меняется константа скорости реакции K, т. е. изменяется каталитическая активность полупроводника по отношению к данной реакции.

Замечательно, что прямые Аррениуса для образцов одного и того же полупроводника, отличающихся содержанием примеси, могут пересекаться, как это, например, изображено на рис. 2. Рисунок относится к реакции окисления этилена на катализаторах $MgO.Cr_2O_3$ с примесью Na_2SO_3, которая изучалась О. В. Крыловым и Л. Я. Марголис.

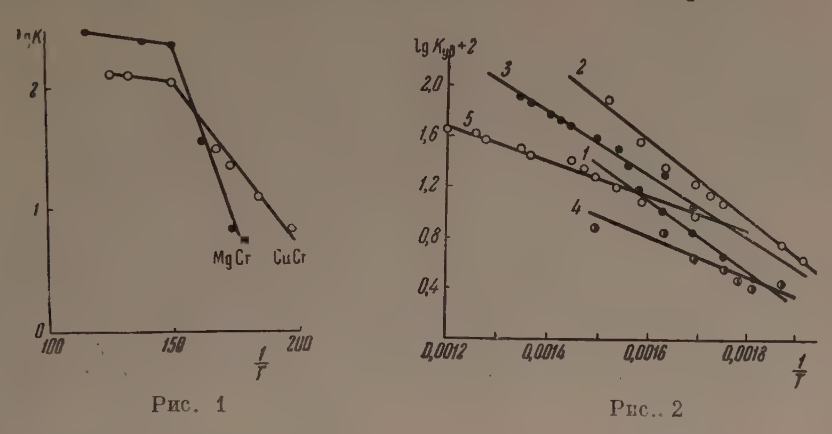


Рис. 1

Рис. 2

Посмотрим на прямые *1* и *5* на этом рисунке. Прямая *5* относится к образцу с бóльшим, а прямая *1* — к образцу с меньшим содержанием примеси. Мы видим, что добавление примеси в данном случае снижает энергию активации E и уменьшает предэкспоненциальный множитель K_0. При низких температурах активность катализатора в результате введения примеси увеличивается, а при высоких, наоборот, уменьшается. Одна и та же примесь, взятая в одном и том же количестве, при низких температурах промотирует катализатор, т. е. ускоряет реакцию, а при высоких, наоборот, отравляет катализатор, т. е. затормаживает протекающую на нем реакцию.

Замечательно, что и при одной и той же температуре одна и та же примесь может оказывать как промотирующее, так и отравляющее действие, в зависимоти от своей концентрации Это видно из того же рис. 2,

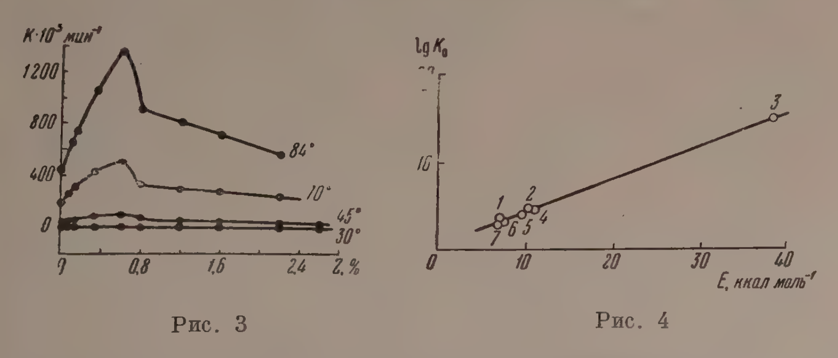


Рис. 3

Рис. 4

если иметь в виду, что прямые на этом рисунке перенумерованы в порядке возрастания содержания примеси. Это видно особенно отчетливо из рис. 3* , на котором изображена активность катализатора (константа скорости K) как функция концентрации Z содержащейся в нем примеси. Точки на каждой кривой соответствуют образцам с различным содержанием примеси. Рисунок относится к реакции разложения перекиси водорода на кристаллах MgO, содержащих в качестве примеси Sb_2O_3.

* Рисунок взят из работы Г. М. Жабровой и Е. А. Фокиной

Итак, в законе Аррениуса (*) предэкспоненциальный множитель K_0 и энергия активации E являются функциями Z — концентрации примеси. С изменением содержания примеси изменяются как K_0, так и E. При этом между $\ln K_0$ и E существует, оказывается, линейная связь, установленная Констэблем и подтвержденная разными авторами для разных реакций на разных катализаторах. В качестве иллюстрации этого закона Констэбла приведу рис. 4, построенный по данным Л. Я. Марголис и О. М. Тодеса, которые изучали реакцию оксиления изооктана на магний-хромовом катализаторе, модифицированном примесью H_3PO_4. Точки на рисунке перенумерованы в порядке возрастания содержания примеси.

Закон Констэбла $\ln K_0 = a + bE$ напоминает известный эмпирический закон Мейера—Нельделя для электропроводности. Заметим при этом, что значение коэффициента b в законе Констэбла (b = 0,2 — 0,5 моль ккал$^{-1}$) совпадает с значением соответствующего коэффициента в законе Мейера — Нельделя. Так, по данным А. Б. Шехтер и Ю. Ш. Мошковского, для реакции распада метанола на образцах окиси цинка, различным образом прогретых, коэффициент b в законе Констэбла имеет значение b = 0,35 моль ккал$^{-1}$. Соответствующий коэффициент в законе Мейера — Нельделя для той же окиси цинка имеет значение b = =0,30 моль ккал$^{-1}$.

Каким же образом примеси, в ничтожных количествах введенные внутрь полупроводника, оказывают столь существенное влияние на скорость химических реакций, протекающих на его поверхности?

Мне кажется, что дело состоит в том, что введение примесей изменяет концентрацию электронного и дырочного газа в полупроводнике, а эта концентрация, в свою очередь, определяет, как мы видели, реакционную способность молекул, адсорбированных на поверхности полупроводника, и тем самым его каталитическую активность.

Мы не будем развивать здесь каких-либо теоретических построений. Я хотел всего лишь привести (в дополнение к докладу С. З. Рогинского) некоторые факты, которые, как мне кажется, свидетельствуют о том, что электроны и дырки кристаллической решетки являются непосредственными участниками и даже регуляторами химических процессов, которые развиваются на поверхности полупроводника.

Если это так (а экспериментальные данные говорят, что это действительно так), то теория каталитического действия полупроводников должна развиваться в тесном контакте с теорией полупроводников вообще и может рассматриваться как некая специальная глава общей теории полупроводников.

Я попытался это здесь показать, и в этом, признаться, скрытый смысл моего выступления.

В заключение я хотел бы сказать о современном положении дел в теории катализа.

До сих пор не существует настоящей физической теории гетерогенного катализа, т. е. такой теории, которая вскрывала бы физический механизм каталитических процессов. Теории, имеющие в настоящее время хождение среди химиков, носят в основном феноменологический характер.

Существующие теории и будущая, еще не построенная до конца, физическая теория катализа (которую мы сейчас только начинаем строить и которую мы называем электронной теорией катализа) находятся примерно в таком же отношении друг к другу, как теория химической связи прошлого столетия, которая оперировала валентными черточками (и не имела в своих руках ничего, кроме этих черточек), и современная квантовомеханическая теория химической связи, которая наполнила валентные черточки старой химии физическим содержанием и тем самым раскрыла физическую природу химических сил.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXI, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Н. П. КЕЙЕР, С. З. РОГИНСКИЙ и И. С. САЗОНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ЗАКИСИ НИКЕЛЯ

В вопросе о связи между электронными и каталитическими свойствами полупроводников до настоящего времени нет полной ясности. Для устранения этого пробела большой интерес представляет изучение твердых растворов с нелетучими добавками, ввиду возможности устойчивого и точно дозируемого регулирования электропроводности при строго определенном расположении примеси, вводимой в решетку. Общеизвестно преобладание среди полупроводниковых катализаторов соединений переходных элементов с некомплектными *d*-оболочками; особенно перспективными представляются системы, в которых основное вещество представляет бинарное соединение (окисел, сульфид, селенид и т. д.) с переходным элементом в качестве катиона. Для таких соединений руководящей нитью может служить принцип, сформулированный Сервеем с сотрудниками в 1948 г. [1] как развитие идей более ранней работы де-Бура и Сервея [2]. Согласно этому принципу электропроводность полярных бинарных соединений переходных элементов может изменяться в широких пределах при растворении в их решетке соединений с тем же металлоидом, но с металлом, находящимся в валентном состоянии, отличном от валентного состояния катиона в отправном соединении-растворителе.

В наиболее изученном случае твердых растворов окислов металлов разной валентности, изготовленных в присутствии кислорода, введение в решетку катионов с пониженной валентностью (для соблюдения нейтральности) должно сопровождаться появлением новых электронных дырок, а катионов с повышенной валентностью — появлением избыточных электронов или исчезновением части дырок.

В получающихся системах дефекты Шоттки и Френкеля не играют существенной роли в противоположность окислам с нестехиометрическим составом. Для таких систем связь электропроводности с природой добавки особенно проста и регулирование проводимости может осуществляться в широких пределах. В качестве конкретного объекта было выбрано каталитическое окисление окиси углерода на закиси никеля. Система была предметом ряда исследований, проведенных в нашей лаборатории [3, 4]. В этих исследованиях был выяснен стадийный механизм процесса и показана большая чувствительность каталитической активности закиси никеля к условиям приготовления, связанная с образованием структур, отличающихся величиной отклонения от стехиометрии.

Данное исследование посвящено выяснению каталитических свойств твердых растворов закиси никеля, отличающихся электронными характеристиками [5]. Наряду с окислами одновалентных и трехвалентных металлов в NiO растворялись окислы двувалентных металлов. Исследовались также тройные системы, содержащие одновременно окислы одновалентных и трехвалентных металлов. Это дало возможность более полно судить о природе корреляции электрических и каталитических свойств катализатора.

1. Методика работы и характеристика исследуемых препаратов

А. Метод приготовления твердых растворов

Закись никеля и ее твердые растворы получались прокаливанием карбоната никеля или его смесей с другими солями в течение двух часов при 900°, на воздухе.

Карбонат никеля осаждался из раствора сульфата никеля раствором карбоната натрия и длительно отмывался горячей дистиллированной водой до отсутствия реакции на сульфат-ион.

Для получения твердых растворов с окисью лития, содержащих до одного атомного процента катионов лития на сумму катионов (условно названного атомным процентом), карбонат никеля пропитывался водным раствором карбоната лития, содержащим рассчитанное количество последнего. Для получения твердых растворов с более высоким содержанием катионов лития карбонат никеля смешивался с твердым карбонатом лития. Дальнейшая обработка была та же, что и для исходного NiO без добавок. Твердые растворы с окисью магния готовились соосаждением смешанного карбоната из составленных в определенном соотношении растворов сульфатов никеля и магния при воздействии на них водным раствором соды. Состав твердых растворов окиси магния в закиси никеля определялся аналитически: магний в виде осадка с 8-оксихинолином, никель в виде осадка с диметилглиоксимом. Твердые растворы с окисью цинка готовились прокаливанием смеси карбоната никеля и окиси цинка; с окисью железа — прокаливанием смеси карбоната никеля с азотнокислым трехвалентным железом; с трехокисью хрома — прокаливанием смеси карбоната никеля с окисью хрома.

Б. Структура твердых растворов закиси никеля

Рентгенографический анализ, проведенный М. Я. Кушнеревым, показал, что полученные контакты являются твердыми растворами. Растворение окиси магния увеличивало параметр решетки закиси никеля, растворение Li_2O уменьшало его.

В. Электропроводность твердых растворов закиси никеля

Об изменении электронной структуры твердых растворов закиси никеля мы судили по удельной электропроводности.

При помощи мостовой схемы на постоянном токе измерялось сопротивление таблеток, приготовленных из порошков соответствующих окислов при давлении 400 атм в области, где сопротивление таблеток не зависит от давления при прессовании. Было установлено, что сопротивление различных таблеток изменяется пропорционально длине и весу таблетки. Это свидетельствует о том, что измеренное сопротивление является сопротивлением таблетки, а не контактов между таблеткой и металлическими зажимами. Абсолютное значение найденного нами удельного сопротивления закиси никеля $\rho = 10^5\ \Omega$ см ниже на два порядка, чем у Сервея, что частично связано с тем, что наши образцы прокаливались при 900°, а у Сервея — при 1200°. При растворении в закиси никеля Li_2O проводимость растет вследствие снижения энергии активации этого процесса. На рис. 1 изображена температурная зависимость электропроводности для твердых растворов закиси никеля с различным содержанием окисла лития. Энергия активации электропроводности изменяется линейно с изменением логарифма концентрации (рис.2). Эта зависимость может быть выражена эмпирическим уравнением

$$U \approx (-5{,}25 \ln C + 15{,}75) \text{ ккал моль}^{-1}. \quad (1)$$

Величина 10^{-3}, принятая для концентрации примесей в исходном препарате NiO, правдоподобна, так как осаждение карбоната никеля производилось бикарбонатом натрия. Растворение в решетке закиси никеля окислов двухвалентных металлов оказывает сравнительно слабое влияние на удельное сопротивление. Возрастание удельного сопротивления до

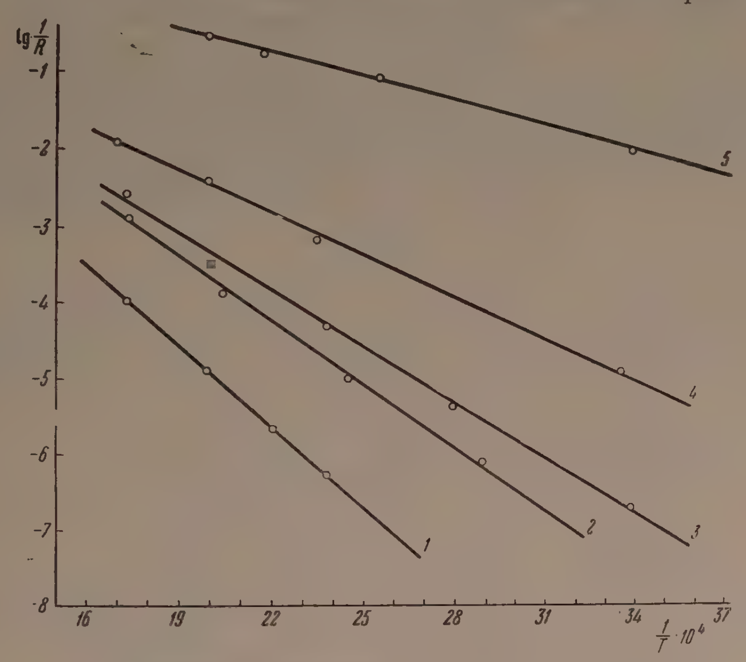


Рис. 1. Зависимость электропроводности от температуры для твердых растворов закиси никеля с окисью лития:
1 — NiO, *2* — NiO + 0,008$\%_{ат}$ Li^+, *3* — NiO + 0,08$\%_{ат}$ Li^+, *4* — NiO + 0,82$\%_{ат}$ Li^+, *5* — NiO + 8$\%_{ат}$ Li^+

$10^7 \Omega$ см при растворении магния в количестве 45 % обусловлено экранирующим влиянием катиона магния. Энергия активации электропроводности для этого образца равняется 32 ккал $моль^{-1}$, т. е. практически не изменялась.

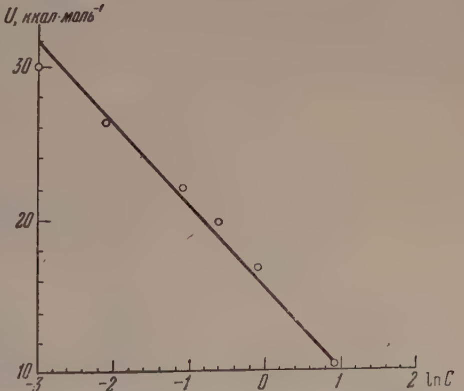


Рис. 2. Зависимость энергии активации электропроводности от логарифма атомной концентрации лития

При растворении окислов двухвалентных металлов, в отличие от примесей окислов одновалентных и трехвалентных, влияние оказывают только большие количества примеси. Энергия активации при растворении окиси железа остается близкой к исходной (28 ккал $моль^{-1}$). Отметим, что окись железа растворяется в NiO в ограниченных количествах. Окись лития повышает растворимость окиси железа в закиси никеля. При растворении эквивалентных количеств окислов лития и железа удельное сопротивление образца и энергия активации электропроводности остаются теми же, что и у чистой закиси никеля. Если окиси железа взято при растворении меньше, чем окиси лития, то удельное сопротивление снижается в соответствии с нескомпенсированным количеством окиси лития.

Г. Измерение каталитической активности

Каталитическая активность по отношению к реакции окисления CO изучалась в вакуумной установке. Основные измерения проводились со стехиометрической смесью ($2CO + O_2$) в статистических условиях, при давлениях ниже 2 мм рт. ст. с вымораживанием CO_2; катализатор перед опытом обезгаживался при 450°.

Скорость окисления на изучавшейся закиси никеля и ее твердых растворах в области температур от комнатной до 350° в каждом опыте, вплоть до 90 % превращения, пропорциональна давлению. Одновременно время полупревращения при проведении реакции в постоянном объеме пропорционально исходному давлению. Аналогичная зависимость обнаружена

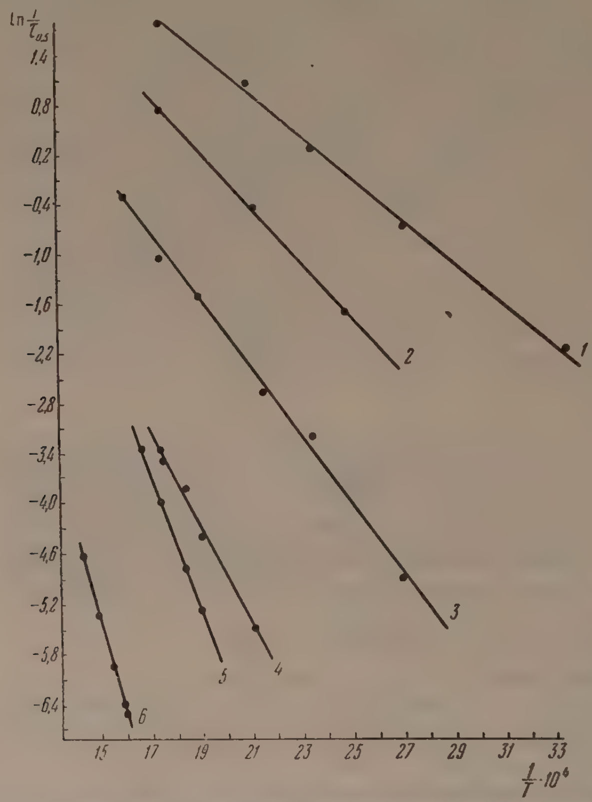


Рис. 3. Зависимость времени полуреакции от температуры: *1* — NiO, *2* — NiO + 0,08%$_{ат}$ Li^+, *3* — NiO + 0,25%$_{ат}$ Li^+, *4* — NiO+0,45%$_{ат}$ Li^+, *5*—NiO+0,82%$_{ат}$ Li^+, *6*—NiO+8%$_{ат}$ Li^+

для окисления CO на закиси никеля Винтером [6]. Эта зависимость и другие кинетические закономерности будут проанализированы в отдельной публикации.

Здесь будет сравниваться каталитическая активность различных образцов, рассчитанная на 1 см² катализатора для начального давления исходной смеси, равного 1 мм рт. ст. Энергия активации находилась из зависимости

$$\ln \frac{1}{\tau_{0.5}} \text{ от } \frac{1}{T}.$$

Предэкспоненциальная постоянная K_0 в константе скорости на единицу

поверхности катализатора вычислялась из соотношения

$$K = K_0 e^{-E/RT}, \tag{2}$$

а постоянная K — из кинетического уравнения:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{K}{p_0} t. \tag{3}$$

Величины удельных поверхностей определялись по БЭТу из изотерм адсорбции азота при —195°. Растворение окислов лития и железа снижает величину удельной поверхности, максимальное снижение не превышало 70%. Растворение окиси магния увеличивает удельную поверхность; когда атомный процент магния достигает 45, она увеличивается почти в четыре раза.

2. Результаты опытов

А. Исследование исходной закиси никеля и ее твердых растворов с окисью лития

Энергия активации чистой NiO оставалась постоянной ($5{,}0 \pm 0{,}5$ ккал моль$^{-1}$ во всей исследованной области температур). Получающиеся значения хорошо воспроизводимы.

Таблица 1

Значения энергий активации и постоянных K_0 для твердых растворов окиси лития в закиси никеля

Состав образцов	K_0 уд	E, ккал моль$^{-1}$
NiO	$3{,}8 \cdot 10^2$	5,0
NiO + 0,08 $\%_{ат}$ Li^+	$4{,}8 \cdot 10^2$	6,5
NiO + 0,25 $\%_{ат}$ Li^+	$3{,}8 \cdot 10^2$	8,0
NiO + 0,45 $\%_{ат}$ Li^+	$1{,}5 \cdot 10^3$	12,0
NiO + 0,82 $\%_{ат}$ Li^+	$7{,}45 \cdot 10^4$	17,0
NiO + 8,00 $\%_{ат}$ Li^+	$3{,}2 \cdot 10^4$	20,0

Для определения характера влияния Li_2O исследовались растворы закиси никеля, содержащие 0,08 ÷ 8,0% катионов лития в расчете на сумму катионов *. На рис. 3 представлена зависимость натурального логарифма, обратного времени окисления 50 % CO при начальном давлении смеси 1 мм рт. ст. на этих образцах. Из рисунка видно, что с увеличением содержания окисла лития скорость окисления резко снижается, а энергия активации возрастает. В табл. 1 сведены энергии активации и величины предэкспоненциальных постоянных K_0 в константе скорости, вычисленные из экспериментальных данных.

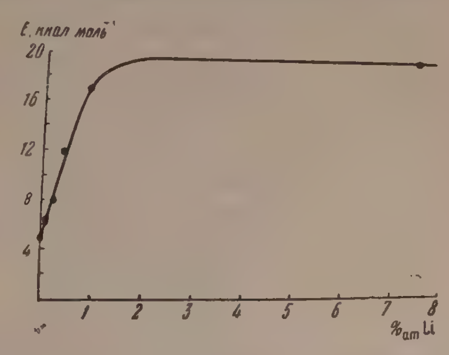


Рис. 4. Изменение энергии активации окисления окиси углерода на закиси никеля и ее твердых растворах с окисью лития

* Согласно исследованиям Сервея с сотрудниками [1], концентрация лития в твердом растворе закиси никеля, найденная аналитически, близка к вычисленной из количества карбоната лития, смешанного с карбонатом никеля перед прокаливанием. До 10%ат Li концентрации, вычисленная и найденная аналитически, совпадают. Концентрации, приведенные нами, даны на основании расчетных данных.

С ростом концентрации лития в NiO энергия активации вначале растет линейно (до $1\%_{ат}$ Li^{+}); при дальнейшем увеличении концентрации рост энергии активации резко замедляется (рис. 4). Постоянная K_0 также растет с ростом энергии активации.

Б. Исследование твердых растворов окислов двухвалентных металлов в закиси никел

Как известно, окиси магния и цинка образуют с закисью никеля твердые растворы в широких пределах концентраций. Нами изучались каталитические свойства твердых растворов, содержащие до $45\%_{ат}$ Mg^{2+} и $1-10\%_{ат}$ Zn^{2+} в расчете на Ni. На рис. 5 для указанных образцов дана зависимость

$$\ln \frac{1}{\tau_{0,5}} \text{ от } \frac{1}{T}.$$

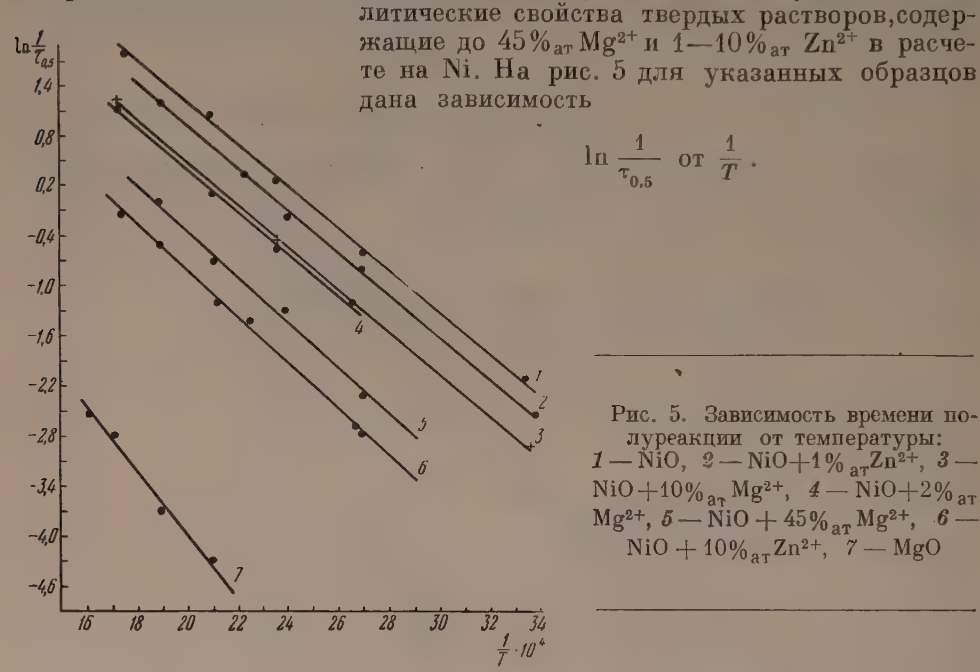


Рис. 5. Зависимость времени полуреакции от температуры: *1* — NiO, *2* — NiO+$1\%_{ат}$$Zn^{2+}$, *3* — NiO+$10\%_{ат}$$Mg^{2+}$, *4* — NiO+$2\%_{ат}$ Mg^{2+}, *5* — NiO + $45\%_{ат}$$Mg^{2+}$, *6* — NiO + $10\%_{ат}$$Zn^{2+}$, *7* — MgO

Таблица 2

Энергия активации и постоянные K_0 для окисления CO на твердых растворах закиси никеля с окислами двухвалентных металлов

Состав образца	$K_{0уд}$	E, ккал моль$^{-1}$
NiO	$3,8 \cdot 10^2$	5,0
NiO + 2 $\%_{ат}$$Mg^{2+}$	$1,9 \cdot 10^2$	5,0
NiO + 10 $\%_{ат}$$Mg^{2+}$	$1,6 \cdot 10^2$	5,0
NiO + 45 $\%_{ат}$$Mg^{2+}$	$3,2 \cdot 10^1$	5,4
NiO + 1 $\%_{ат}$$Zn^{2+}$	$5,7 \cdot 10^2$	5,0
NiO + 10 $\%_{ат}$$Zn^{2+}$	$2,6 \cdot 10^2$	5,9
MgO	1,8	10,0
ZnO	В указанной области температур нет катализа	

Как можно видеть из рис. 5 и табл. 2, энергия активации остается постоянной при широком изменении концентрации вводимой добавки. Постоянная K_0 изменяется при этом в несколько раз, и этим обусловлены наблюдаемые на опыте сравнительно небольшие различия в скорости

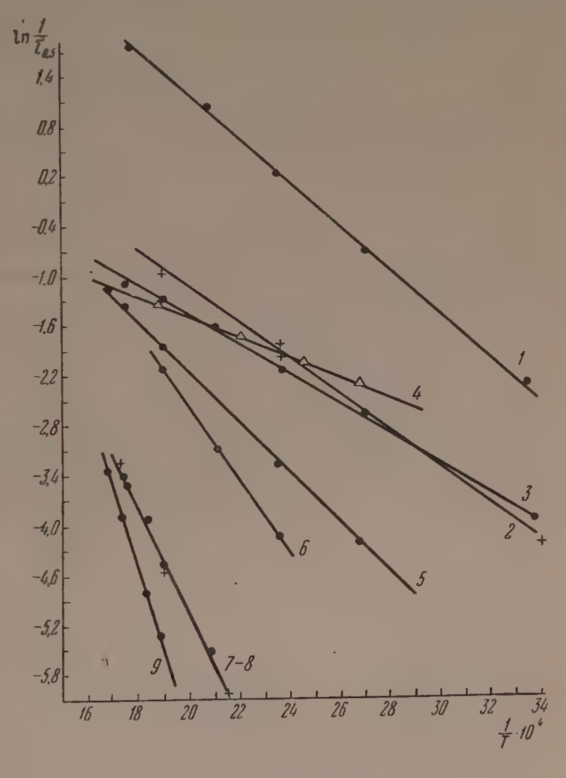
окисления. Небольшое повышение энергии активации с 5,0 до 5,9 ккал моль$^{-1}$ вызывается присутствием в NiO 10%$_{ат}$$Zn^{2+}$ в расчете на Ni.

Приведенные данные свидетельствуют о слабом влиянии на каталитические свойства закиси никеля растворения в ее решетке даже значительных количеств окислов двухвалентных металлов.

В. Исследование твердых растворов закиси никеля с окислами трехвалентных металлов

Исследовалась каталитическая активность твердых растворов закиси никеля, содержащих 1%$_{ат}$ хрома и железа. Результаты сведены в табл. 3 и на рис. 6.

Приведенные данные указывают на то, что окись трехвалентного хрома, растворенная в закиси никеля, слегка повышает энергию активации исследуемой реакции и снижает удельную постоянную K_0 почти на один порядок. Это приводит к снижению каталитической активности.



ис. 6. Зависимость времени полуреакции от температуры:
1 — NiO, *2* — NiO + 0,82%$_{ат}$ Li^++ +1%$_{ат}$ Fe^{3+}, *3* — NiO + 1%$_{ат}$ Fe^{3+}, *4*—NiO +0,82%$_{ат}$ Li^++2,7%$_{ат}$ Fe^{3+}, *5* — NiO + 1%$_{ат}$ Cr_2O_3, *6* — Fe_2O_3, *7* — NiO + 0,45%$_{ат}$ Li^+, *8* — NiO + + 0,82%$_{ат}$ Li^+ + 0,5%$_{ат}$ Fe^{3+}, *9* — NiO + 0,82%$_{ат}$ Li^+

Таблица 3

Энергия активации и постоянные K_0 для окисления CO на твердых растворах закиси никеля с окислами трехвалентных металлов

Состав образца	$K_{0уд}$	E, ккал моль$^{-1}$
NiO	3,8·10^2	5,0
NiO+1 %$_{ат}$$Cr^{3+}$	4,5·10	6,5
NiO +1%$_{ат}$$Fe^{3+}$	1,1·10	3,5
NiO+—0,82%$_{ат}$$Li^+$+0,5%$_{ат}$$Fe^{3+}$	~1,5·10^3	~12,0
NiO +0,82%$_{ат}$$Li^+$+1%$_{ат}$$Fe^{3+}$	2,6·10	4,20
NiO +0,82%$_{ат}$$Li^+$+2,7%$_{ат}$$Fe^{3+}$	6	2,40

Растворение окиси железа в закиси никеля вызывает небольшое снижение энергии активации и падение константы K_0, которое в 59 раз превышает уменьшение поверхности. Затормаживающее влияние окислов трехвалентных металлов, растворенных в закиси никеля, на скорость окисления CO

является в основном следствием снижения предэкспоненциальной постоянной в константе скорости.

Исследование каталитических свойств тройных систем NiO, Li_2O, Fe_2O_3 показало, что по мере увеличения содержания окиси железа (при постоянном содержании окиси лития) возрастает и каталитическая активность. Например, при введении 1,0 $\%_{ат}$ Fe^{3+} в раствор закиси никеля, содержащий 0,82 $\%_{ат}$ Li^+, энергия активации снижается с 17,0 до 4,2 ккал моль$^{-1}$, а константа K_0 — с $7{,}45 \cdot 10^4$ до 26. Дальнейшее увеличение количества железа, вводимого в этот образец, приводит к снижению K_0 до 6 и к снижению энергии активации до 2,4 ккал моль$^{-1}$.

В твердых растворах, содержащих железа меньше, чем лития (в $\%_{ат}$), достигается только частичное снижение влияния последнего. Так, при введении 0,5 $\%_{ат}$ Fe^{3+} в образец NiO, содержащий 0,82 $\%_{ат}$ Li^+, получается образец, энергия активации и каталитическая активность которого близки к ним же твердого раствора закиси никеля, содержащего 0,45 $\%_{ат}$ Li^+ (см. рис. 6), в этом случае энергия активации снижается от 17,5 только до 12,0 ккал моль$^{-1}$.

3. Обсуждение результатов

Исследование катализа на закиси никеля, содержащей в твердых растворах окислы металлов разной валентности, показало, что на каталитическую активность особенно сильное влияние оказывает растворение окиси лития, приводящее к значительному росту энергии активации и предэкспоненциальной постоянной K_0, изменяющихся симбатно. Растворение в NiO значительных количеств окислов двухвалентных металлов (до 45 $\%_{ат}$ Mg^{2+}) не оказывает влияния на энергию активации, а K_0 снижается в пределах только одного порядка. Растворение Fe_2O_3 в NiO уменьшает суммарную скорость окисления CO при комнатной температуре в 2,5 раза, а при 300° — в 9 раз. Наблюдаемое падение скорости обусловлено уменьшением постоянной K_0 в 35 раз при одновременном снижении энергии активации на 1,5 ккал моль$^{-1}$.

Введение 1 $\%_{ат}$ Fe^{3+} в твердый раствор (NiO + 0,8 $\%_{ат}$ Li^{2+}) вызывает снижение энергии активации на 13 ккал моль$^{-1}$ и K_0 в $3 \cdot 10^3$ раз. Суммарная скорость окисления при этом возрастает (при 250°) приблизительно в 100 раз.

По объекту и направлению исследования настоящая работа близка к работам Парравано [8] и Шваба [7], получивших несогласующиеся друг с другом результаты. Парравано обнаружил при растворении в NiO 0,01 $\%_{мол}$ Li_2O повышение энергии активации на 4,3 ккал моль$^{-1}$. Нами было проведено исследование серии твердых растворов NiO, в которых концентрация Li^+ варьировалась от 0,08 до 8,0 $\%_{ат}$. Это позволило выяснить вид зависимости энергии активации и константы скорости от концентрации катионов лития. По нашим данным, указанное Парравано повышение энергии активации на 4,3 ккал моль$^{-1}$ вызывают более высокие концентрации Li_2O в закиси никеля. Нами не обнаружено двух температурных областей, отличающихся величинами энергии активации. Несмотря на более широкий интервал температур (23 — 350°), в котором мы изучали этот процесс, кинетический закон и энергия активации оставались постоянными во всем исследованном диапазоне. В соответствии с этим результатом и влияние вводимых примесей Li_2O, Fe_2O_3 и др. распространяется на весь диапазон температур; согласно же данным [8], при температурах ниже 180° примеси на кинетику окисления не влияли.

Найденная нами энергия активации окисления CO на исходной NiO равняется 5,0 ккал моль$^{-1}$, что совпадает с величиной, опубликованной Винтером [6], но ниже на 8 ккал моль$^{-1}$, чем у Парравано. Шваб [7] не приводит величину энергии активации на исходной закиси никеля, но, судя по графику, она должна быть порядка 16 ккал мол$^{-}$. Растворение

окислов трехвалентных металлов в исходной NiO оказывает у Парравано более сильное влияние, чем обнаруженное нами, снижая энергию активации от 13,7 до 5 ккал моль$^{-1}$, что связано, по-видимому, с более высокой величиной энергии активации на его исходной закиси никеля. Как установлено нами при исследовании тройных систем, растворение окислов трехвалентных металлов компенсирует влияние окислов одновалентных металлов, растворенных в NiO. Парравано [9] отмечает, что исследовавшаяся им исходная NiO содержала растворенный Na_2O, присутствие которого, как и лития, повышало энергию активации окисления CO. Из наших данных вытекает, что в этом случае (при растворении окислов трехвалентных металлов) должен наблюдаться компенсирующий эффект, приводящий к снижению энергии активации.

Причины расхождения наших результатов с опубликованными Швабом и его сотрудниками в настоящее время еще не ясны.

Следует, однако, отметить, что при далеко идущих расхождениях между частными результатами трех работ, посвященных изучению влияния растворенных окислов на каталитическую активность закиси никеля, имеется полное согласие в двух существенных пунктах: 1) в сильном и противоположном влиянии окислов одно- и трехвалентных металлов и 2) в резком изменении при этом энергий активации процессов. Наши данные по взаимной компенсации эффектов, вызванных введенными окислами одно- и трехвалентных металлов, и по малой чувствительности каталитической активности закиси никеля к растворению в ней ионов двухвалентных металлов дают дополнительные доказательства определяющего действия заряда катиона растворенного окисла на характер его влияния на каталитическую активность. Поскольку сходная картина наблюдается и для влияния примесей на электропроводность, естественно считать нашу работу подтверждающей представления, развиваемые в нашей лаборатории об участии электронов и электронных дырок катализатора в окислительном катализе [10].

Институт физической химии
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Verwey E. J. W., Haayman P. W., Romein F. C., Chem. Weekblad., 44, 705 (1948).
2. De Boer J.H., Verwey E. J. W., Proc. Phys. Soc., London, 49, extra part, 5971 (1937).
3. Рогинский С. З., Целинская Т. Ф., ЖФХ, 18, 477 (1944).
4. Кейер Н. П., Рогинский С. З., ЖФХ, 21, 539 (1947).
5. Кейер Н. П., Рогинский С. З., Сазонова И. С., ДАН СССР, 106, 859 (1956).
6. Winter E. R. S., J. Chem. Soc. L., 2726 (1955).
7. Schwab G. M., Block J., Z. Elektrochem., 58, 756 (1954).
8. Parravano G., J. Am. Chem. Soc., 74, 1194 (1954); 75, 1448, 1452 (1953).
9. Parravano G., J. Chem. Phys., 23, 5 (1955).
10. Рогинский С. З. и Волькенштейн Ф. Ф., Сб. Катализ. — Изд. АН УССР, Киев, 1950; Волькенштейн Ф. Ф., ЖФХ, 24, 1068 (1950); 25, 1214 (1951); Сб. Проблемы кинетики и катализа, 8, 79 (1955); Рогинский С. З., Сб. Проблемы кинетики и катализа, 8, 110 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

И. А. МЯСНИКОВ

СВЯЗЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКИСИ ЦИНКА С ЕЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ И ВЛИЯНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭТИ СВОЙСТВА

Тема настоящей работы находится в связи с общей проблемой трансформации излучения большой энергии в химическую энергию. Полупроводниковые вещества представляют собой наиболее интересный объект для такого рода исследования.

Действительно, в настоящее время известно большое количество работ, в которых показано, что под влиянием излучения полупроводниковые вещества электронного и дырочного типов существенно изменяют свою электропроводность, люминесцентные и эмиссионные свойства, т. е. свойства, связанные с электронной структурой кристаллов.

Полупроводники типа ZnO, как известно, хорошо сенсибилизуют некоторые химические реакции в растворах [1]. Известно также, что каталитические и электрические свойства полупроводников зависят от условий их предварительной обработки и существенно меняются при внесении в них ничтожных посторонних примесей.

В ряде теоретических работ Ф. Ф. Волькенштейна и др. свободные электроны и дырки рассматриваются как свободные валентности поверхности, ответственные за активированную адсорбцию и катализ. Если это так, то безусловно должна существовать тесная количественная связь между каталитической активностью полупроводников и их электропроводностью.

С целью установления такой связи нами было проведено экспериментальное исследование на примере реакции дегидрирования изопропилового спирта на окиси цинка (электронный полупроводник) в струе азота в присутствии незначительных количеств кислорода, давление которого составляло тысячные доли процента от парциального давления паров спирта и азота.

Кислород, как известно, адсорбируясь на окиси цинка, существенно меняет ее электропроводность. Варьируя концентрацию кислорода, в зоне реакции можно было в широких пределах менять электропроводность катализатора, изготовленного из ZnO в виде стерженька длиной 3 см, диаметром 0,5 см.

Реакция дегидрирования проводилась в проточной установке. В результате этого исследования было установлено, что каталитическая активность окиси цинка изменяется симбатно с ее электропроводностью [2]. Однако при такой постановке опыта количественной связи нам установить не удалось ввиду того, что внутренние слои стерженька из окиси цинка мало изменяли свою электропроводность в присутствии малых количеств кислорода, в то время как большие количества кислорода искажали течение реакции дегидрирования.

При исследовании этой же реакции на ZnO, изготовленной в виде тонкой пленки, нанесенной на кварцевую трубку, удалось установить, что изменение электропроводности такой пленки линейно связано с изменением ее каталитической активности.

Опыт проводился в проточной установке, изображенной на рис. 1. Кварцевая трубка с нанесенной пленкой ZnO помещалась в реакционный сосуд *2*. Платиновые контакты, соединенные с пленкой, пропаивались наружу через стеклянный шлиф. Скорость реакции дегидрирования контролировалась по концентрации водорода интерферометром с длиной кюветы в 1 м (точность измерения составляла 0,01 % H_2 на одно деление барабана).

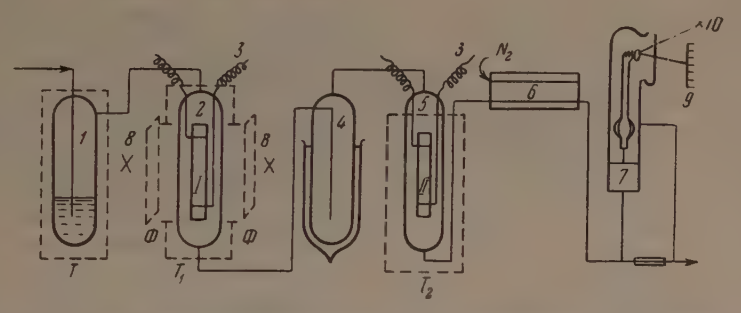


Рис. 1. Схема проточной установки: *1* — испаритель, *2* — реакционный сосуд с пленкой ZnO (*I*), *3* — платиновые контакты, *4* — ловушка с дюаровским сосудом, *5* — сосуд с пленкой ZnO (II), *6* — интерферометр, *7* — ложечковый мембранный реометр; *8* — ртутно-кварцевые лампы, *9* — шкала, *10* — осветитель; *T*, T_1, T_2— термостаты, *ф* — фильтры

Температура в реакционном сосуде поддерживалась 360°. Скорость потока газа контролировалась стеклянным мембранным реометром и составляла 8 мл $мин^{-1}$. Элетропроводность пленки ZnO измерялась компенсационным методом.

Результаты этих измерений приведены в таблице и изображены на графике (рис. 2), на оси ординат которого отложено относительное изменение

№ образца	Скорость реакции: в N_2 q_0, моль $час^{-1}\cdot 10^4$	Скорость реакции: в N_2+O_2 q, моль $час^{-1}\cdot 10^4$	$\frac{\Delta q}{q_0}=A$	Проводимость ZnO: в N_2+спирт σ_0, $k\Omega^{-1}\cdot 10^3$	Проводимость ZnO: в N_2+O_2+спирт σ, $k\Omega^{-1}\cdot 10^3$	$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}=B$	$\frac{A}{B}$
1	6,78	1,16	0,83	3,80	0,79	0,80	1,03
	6,78	2,43	0,64	3,66	1,54	0,58	1,10
	6,95	3,39	0,51	3,22	1,72	0,47	1,08
	6,78	4,07	0,40	3,32	2,04	0,39	1,04
2	13,0	5,06	0,62	6,05	0,60	0,91	0,68
	14,2	5,90	0,59	6,25	1,45	0,80	0,74
	12,2	7,00	0,43	6,05	2,00	0,67	0,64
	12,5	7,80	0,38	6,10	2,80	0,54	0,71
	13,0	8,20	0,37	6,55	2,90	0,56	0,66
	13,0	10,40	0,20	6,55	5,90	0,10	2,00

скорости реакции дегидрирования, на оси абсцисс — относительное изменение электропроводности. Экспериментальные точки, как видно из этого рисунка, удовлетворительно ложатся на прямую. Угловой коэффициент прямых близок к единице.

Линейность связи каталитической активности и электропроводности свидетельствует, очевидно, что кислород, химически адсорбируясь на ZnO, блокирует в равной мере центры, ответственные за каталитическую активность и электропроводность.

Каков же механизм активированной адсорбции кислорода на окиси цинка?

Первичный акт активированной адсорбции на ZnO при умеренной температуре состоит, по-видимому, в образовании на поверхности молекулярного иона O_2^-, связанного с нерегулярным однозаряженным ионом Zn^+. Образование отрицательного молекулярного иона кислорода — вполне вероятный процесс, поскольку энергия сродства молекулы кислорода к электрону, как известно, порядка 1 eV.

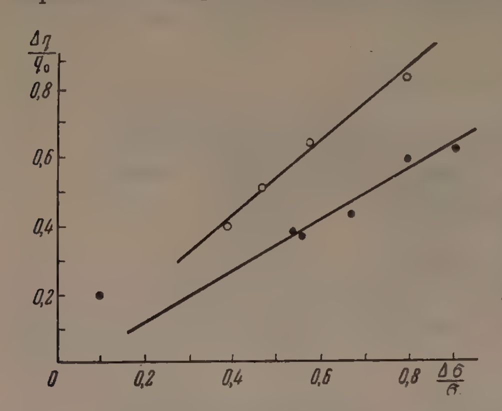


Рис. 2. Связь каталитической активности ZnO с электропроводностью: Δq — прирост каталитической активности; $\Delta\sigma$ — прирост электропроводности; q_0,σ_0— каталитическая активность и электропроводность ZnO в отсутствие кислорода

Возможность образования молекулярного иона кислорода на поверхности ZnO была высказана ранее В. И. Веселовским [1] и использовалась им в трактовке сенсибилизированных окисью цинка реакций окисления в водных растворах.

Активированная адсорбция кислорода на ZnO в условиях наших опытов связана, вероятно, с образованием поверхностного соединения кислорода и нерегулярного (межузельного) иона цинка Zn^+ с участием свободного электрона решетки. Захват свободного электрона, как известно, обусловливает уменьшение электропроводности ZnO в присутствии кислорода.

Обратный процесс (десорбция) состоит, очевидно, в распаде этого поверхностного окисла с выделением кислорода и освобождением ранее захваченного свободного электрона. Этот процесс, как известно, сопровождается увеличением электропроводности ZnO.

Прямую и обратную реакцию при таком предположении можно записать следующим образом:

$$Zn^+ + e + O_2 \rightleftarrows (Zn^+ O_2^-). \quad (1)$$

Закон действия масс для этой реакции может быть записан так:

$$\frac{[e]\,[Zn^+]\,[O_2]_S}{[Zn^+ O_2^-]} = k(t), \quad (2)$$

где $[e]$ — равновесная концентрация электронов, $[Zn^+]$ — концентрация ионов цинка, $[O_2]_S$ — концентрация кислорода на поверхности.

Предполагая, что: 1) $[e] = [Zn^+]$, 2) $[Zn^+O_2^-] = [e]_0 - [e]$ и 3) $[O_2]_S = \alpha p_{O_2}$, получим:

$$\frac{[e]^2\, p_{O_2}}{[e]_0 - [e]} = \frac{k}{\alpha}, \quad (3)$$

где α — коэффициент распределения, $[e]_0$ — концентрация электронов в отсутствие кислорода.

Первое и второе предположения справедливы в случае отсутствия посторонних примесей и умеренной температуры, третье — для давлений кислорода в области Генри. Если в отсутствие кислорода электропроводность σ_0 значительно больше равновесной электропроводности σ, т. е.

$[e]_0 \gg [e]$, то с некоторым приближением можно написать:

$$[e]^2 p_{O_2} = \frac{k[e]_0}{\alpha}, \tag{4}$$

откуда

$$\sigma = \frac{k}{\sqrt{p_{O_2}}}, \tag{5}$$

где $k = \frac{k\sigma_0 ev}{\alpha}$, e — заряд элелектрона, σ_0 — электропроводность в отсутствие кислорода, v — подвижность электрона.

Опыт, как будет показано ниже, подтверждает эту зависимость.

Обратимся теперь к кинетическим уравнениям прямой и обратной реакции. Предположим, что убыль свободных электронов в О и в присутствии кислорода будет пропорциональна $[e]$, $[Zn^+]$ и p_{O_2}:

$$-\frac{d[e]}{dt} = k_1 [e][Zn^+] p_{O_2}. \tag{6}$$

Это выражение справедливо в том случае, когда занятая поверхность мала, т. е. когда обратной реакцией можно пренебречь.

Предполагая, как и в случае равновесия, что $[e] = [Zn^+]$, для постоянного давления кислорода получим:

$$\frac{1}{[e]} = k_1 p_{O_2} + a, \tag{7}$$

где a — постоянная интегрирования.

Из краевого условия задачи $[e] = [e]_0$ при $t = 0$ находим, что

$$a = \frac{1}{[e]_0}.$$

Подставляя в выражение (7) значение a и значение $[e] = \frac{\sigma}{ev}$, где σ — проводимость, e — заряд электрона, v — подвижность электрона, получим

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{k_1 p_{O_2}}{ev} t + \frac{1}{\sigma_0} \tag{8}$$

или

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = k_1 t + 1, \tag{9}$$

где $k_1 = \frac{k_1 p_{O_2} \sigma_0}{e_0}$.

Как будет показано ниже, это кинетическое выражение для прямой реакции подтверждается опытом.

При обратной реакции концентрация свободных электронов будет, очевидно, возрастать во времени. Предполагая, что в начальный момент реакции распада занятая поверхность велика, а концентрация кислорода в объеме мала, можно написать, что

$$-\frac{d[Zn^+ O_2^-]}{dt} = k_2 [Zn^+ O_2^-]. \tag{10}$$

Ввиду того, что уменьшение электропроводности ZnO в присутствии кислорода обусловлено только захватом электронов кислородом, справедливо, по-видимому, выражение

$$[Zn^+ O_2^-] = [e]_0 - [e]. \tag{11}$$

Подставляя (11) в (10), получим:

$$-\frac{d([e]_0-[e])}{([e]_0-[e])}=k_2\,dt. \tag{12}$$

Проинтегрируем уравнение (12) и подставим значение $[e]=\frac{\sigma}{ev}$; $[e]_0=\frac{\sigma_0}{ev}$:

$$\ln(\sigma_0-\sigma)=-k_2t+\text{const}, \tag{13}$$

или

$$\ln\left(1-\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)=-k_2t+\text{const}. \tag{14}$$

Это выражение, связанное с изменением электропроводности при десорбции кислорода, также подтвѐрждается опытом.

Опыты по исследованию электропроводности окиси цинка при равновесии ее с кислородом, а также кинетики электропроводности при адсорбции и десорбции кислорода с окиси цинка проводились в вакуумной установке, изображенной на рис. 3.

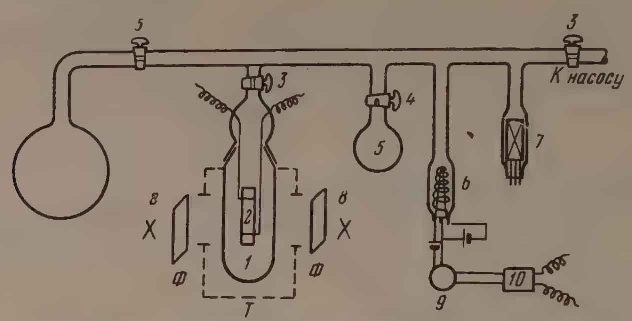


Рис. 3. Схема установки для исследования равновесия и кинетики адсорбции и десорбции кислорода с ZnO по ее электропроводности: *1* — реакционный сосуд, *2* — пленка ZnO, *3* — краны, *4* — дозировочный кран, *5* — колба с кислородом, *6* — ионизационная лампа, *7* —термопарная лампа, *8* — ртутно-кварцевые лампы, *9* — реле, *10* — шлейфовый осциллограф

Окись цинка наносилась в виде тонкой пленки (порядка 1—10 μ) на кварцевую трубку диаметром 5 мм, длиной 30 мм. Кварцевая трубка с нанесенной на нее пленкой ZnO помещалась в кварцевый реакционный сосуд, нагревание которого осуществлялось термостатом. Платиновые контакты пленки ZnO пропаивались наружу через стеклянный шлиф, соединяющий реакционный сосуд с вакуумной установкой. Впуск кислорода в реакционный сосуд осуществлялся через дозировочный кран. Давление кислорода измерялось термопарным манометром. Измерение электропроводности при исследовании равновесия ZnO с кислородом производилось компенсационным методом, при исследовании кинетики электропроводности — осциллографическим методом при помощи шлейфового осциллографа. При впуске в реакционный сосуд кислорода «съемка» осциллографа включалась автоматически одновременно с началом реакции благодаря реле, соединенному через усилитель с ионизационной лампой. При этом получались осциллограммы вида, изображенного на рис. 4 и 5.

При исследовании десорбции, более медленного процесса, чем адсорбция, включение «съемки» производилось рукой одновременно с поворотом крана, соединяющего реакционный сосуд с вакуумной установкой. Опыты

проводились при температурах от 250 до 600°. На рис. 6 изображены результаты измерения зависимости проводимости от давления кислорода. Давление кислорода изменялось от 10^{-3} до 10^{-1} мм рт. ст. Из рисунка видно, что в интервале температур 250 ÷ 670° $\lg \sigma$ линейно зависит от $\lg p_{O_2}$. Угловой коэффициент этих прямых равен $-{}^1/_2$, т. е. квадрат проводимости ZnO в присутствии кислорода обратно пропорционален давлению кислорода.



Рис. 4. Осциллограмма кинетики электропроводности при адсорбции кислорода: *1* — изменение проводимости, *2* — шкала времени

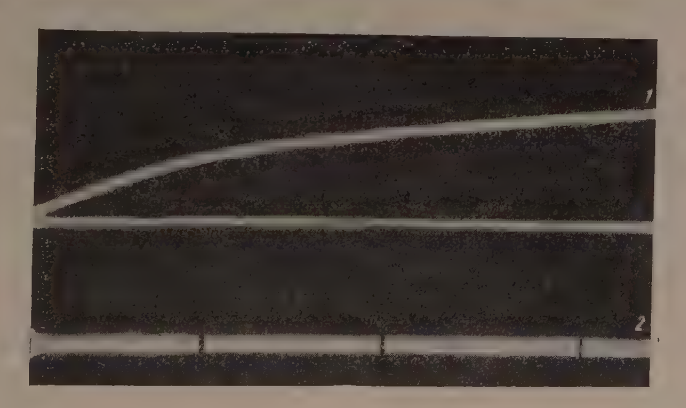


Рис. 5. Осциллограмма кинетики электропроводности при десорбции кислорода: *1* — изменение проводимости, *2* — шкала времени

Таким образом, выведенная выше зависимость (5) проводимости от давления кислорода удовлетворительно согласуется с опытом*. Следовательно, согласуется с опытом и предполагаемая картина образования O_2^- на поверхности ZnO. Если же предположить, что в условиях наших опытов кислород окисляет нерегулярные атомы цинка до ZnO с образованием прочной химической связи Zn=O, то расчет показывает, что тогда электропроводность должна быть обратно пропорциональна корню 4 степени из давления кислорода. Такое выражение было получено Вагнером с сотрудниками для больших температур и давлений кислорода ($n = 4{,}3$). Возможно, что в этих условиях кислород на поверхности ZnO диссоциирует, и захват электрона осуществляется не молекулой, а атомом кислорода.

* Выражение (5) справедливо в пределах сделанного допущения (см. стр. 5).

На рис. 7 изображены результаты измерения кинетики адсорбции кислорода на ZnO. Из рисунка видно, что для различных температур экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямые вида $\frac{\sigma_0}{\sigma} = k_1 t + 1$. Имеются, однако, отклонения от прямой для больших времен, связанные с обратной реакцией, и около начала координат, связанные с

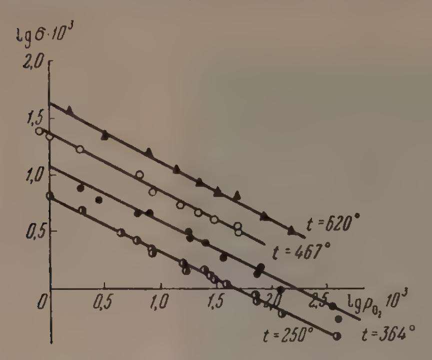


Рис. 6. Зависимость равновесной проводимости ZnO от температуры и равновесного давления кислорода в объеме

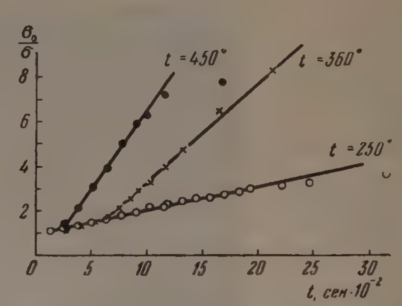


Рис. 7. Кинетика проводимости окиси цинка при адсорбции кислорода для различных температур при p_{O_2} = 4 мм рт. ст.

диффузией кислорода от дозировочного крана к пленке ZnO. На некоторых снимках эта диффузионная картина скрадывается благодаря тому, что ионизационная лампа включала «съемку» несколько позже.

На рис. 8 показана справедливость того же кинетического уравнения для постоянной температуры, но для различных давлений кислорода.

Таким образом, опытные данные по кинетике электропроводности ZnO при адсорбции кислорода подтверждают образование O_2^-.

Результаты измерения кинетики десорбции представлены на рис. 9, из которого видно, что экспериментальные точки для $t = 400°$ хорошо

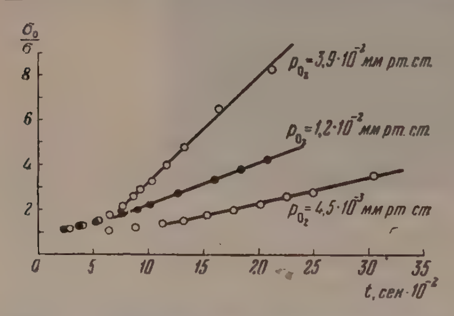


Рис. 8. Кинетика проводимости окиси цинка при адсорбции кислорода для различных давлений кислорода при $t°=360°$

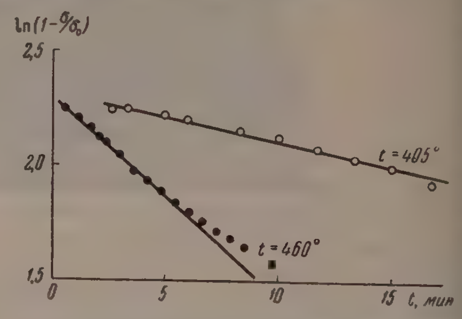


Рис. 9. Кинетика проводимости окиси цинка при десорбции кислорода

укладываются на прямую, в то время как при более высокой температуре, равной 460°, для большого времени наблюдается отклонение от прямой. Это обстоятельство связано с влиянием обратной реакции.

Опытные данные по кинетике десорбции, как видно из рассмотренных графиков, также согласуются с предположением об образовании O_2^- на поверхности ZnO.

Вычисленные значения констант скорости прямой и обратной реакций при различных температурах удовлетворительно согласуется с уравнением Аррениуса (рис. 10 и 11): $k = k_0 e^{-E/RT}$.

Вычисленное значение энергии активации: для адсорбции $E = 8$ ккал, для десорбции $E = 23$ ккал. Теплота реакции $Q = E_д - E_а = 15$ ккал.

Приведенные выше результаты подтвердили правильность сделанного предположения об образовании нестойкого поверхностного кислородного соединения ($Zn^+O_2^-$) при взаимодействии окиси цинка с кислородом в условиях наших опытов. При этом, как было показано выше, каталитическая активность окиси цинка уменьшается пропорционально уменьшению электропроводности.

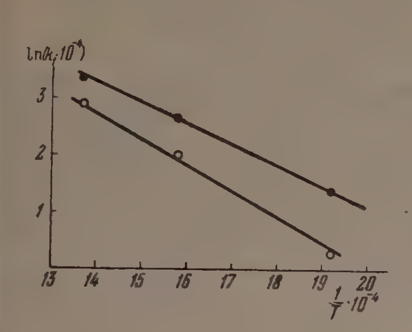


Рис. 10. Прямые Аррениуса для электропроводности при адсорбции кислорода

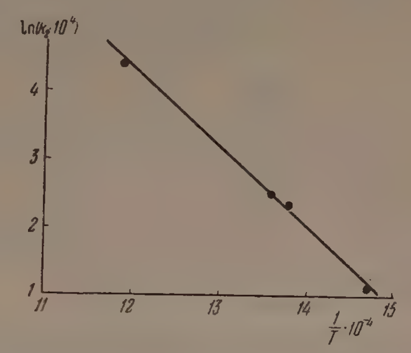


Рис. 11. Прямая Аррениуса для электропроводности при десорбции кислорода

Согласно приведенным результатам, это связано с тем, что кислород, захватывая электрон, блокирует ионы Zn^+, которые совместно со свободными электронами в данном случае могут рассматриваться, по-видимому, как активные центры в отношении катализа и активированной адсорбции.

В общем качественно эта картина согласуется с той, которая развивается Ф. Ф. Волькенштейном [3] для ионного кристалла, где в качестве центров адсорбции рассматриваются свободные электроны решетки.

В заключение я позволю себе коротко сообщить результаты опытов по облучению ультрафиолетом окиси цинка, т. е. в области собственного поглощения (3600 Å) в присутствии кислорода и паров спирта.

При освещении пленки ZnO, на которой адсорбирован кислород, в области собственного поглощения, как было показано ранее нами [4], и в работе Пуцейко и Теренина [5], наблюдается десорбция кислорода. В связи с этим было проведено исследование, направленное на выяснение активности десорбирующегося с окиси цинка кислорода в отношении реакций окисления.

В качестве такой реакции послужила реакция окисления изопропилового спирта на пленке ZnO, нанесенной на кварцевую трубку, в токе азота в присутствии незначительных количеств кислорода. Концентрация кислорода в реакционном сосуде контролировалась по электропроводности самого катализатора, а вне сосуда — по электропроводности другой пленки ZnO, помещенной в стеклянный сосудик (см. рис. 1, *5*), с выведенными наружу платиновыми контактами. Сосудик расположен после ловушек с жидким воздухом. Температура этой пленки поддерживалась равной 230°. Реакция проводилась при температурах 250—320°. Парциальное давление спирта было порядка 200 мм рт. ст., равновесное парциальное давление кислорода — порядка 10^{-2} мм рт. ст. Скорость потока газов — 8 мл мин$^{-1}$.

После того как устанавливались стационарные значения электропроводности ZnO, пленка окиси цинка в кварцевом реакционном сосудике освещалась двумя лампами ПРК-2 через фильтры, пропускающие свет с длиной волны 3600 Å. При этом наблюдалось (рис. 12) увеличение про-

водимости пленки ZnO внутри реакционного сосуда, которая затем, при заданной интенсивности света, оставалась постоянной. Через некоторое время электропроводность второй пленки, которая не была освещена, также увеличивалась. Это время соответствовало тому, которое затрачивалось на прохождение газового потока от реакционного сосуда до второго образца ZnO. Изменение равновесного давления кислорода рассчитывалось из электропроводности окиси цинка по найденной нами зависимости:

$$\sigma = \frac{k}{\sqrt{P_{O_2}}}.$$

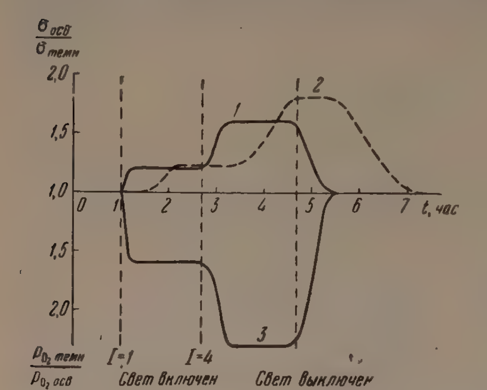


Рис. 12. Изменение электропроводности окиси цинка и концентрации кислорода в объеме при освещении окиси цинка в присутствии паров спирта: *1* — изменение проводимости пленки ZnO (I), *2* — изменение проводимости пленки ZnO (II), *3* — изменение концентрации кислорода в объеме, рассчитанной по электропроводности; *I* — освещенность в условных единицах

Эти экспериментальные факты, по-видимому, можно объяснить тем, что при освещении в области собственного поглощения окиси цинка образуется на поверхности кислород с повышенной активностью в отношении реакции окисления.

Повышенная активность кислорода приводит к увеличению скорости реакции окисления паров спирта и, следовательно, к понижению стационарной концентрации кислорода в сосуде и в газовом потоке вне сосуда.

Повышенную активность кислорода, вероятно, нужно объяснить следующим образом. Энергия поглощаемого света (3600 Å) составляет 78 ккал; найденная нами энергия активации десорбции кислорода — 23 ккал. Энергия активации в случае оптического возбуждения, как известно, больше, чем температурная, т. е. порядка 40 ккал.

Следовательно, молекула O_2 может быть возбуждена до состояния $1\Sigma_q^+$ с энергией возбуждения 1,6 eV, т. е. 37 ккал. Это состояние метастабильное с временем жизни порядка 1 сек.

Таким образом, окись цинка в области собственного поглощения сенсибилизует реакцию окисления паров спирта.

Эти экспериментальные результаты согласуются с обнаруженной в работе Пуцейко и Теренина [5] необратимостью фото-э. д. с. окиси цинка после длительного освещения окиси цинка в присутствии кислорода и паров спирта.

Механизм передачи световой энергии, поглощенной решеткой кристалла в целом, к центрам поверхности, на которых адсорбирован кислород, по-видимому, экситонный. Во всяком случае, этот механизм, вероятно, аналогичен тому, который имеет место при возникновении фотоэлектронов в окиси цинка.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Цитированная литература

1. Веселовский В. И., Шуб Д. М., ЖФХ, 26, 509 (1952).
2. Мясников И. А., Пшежецкий С. Я., ДАН СССР, 99, 277 (1954).
3. Волькенштейн Ф. Ф., ЖФХ, 27, 159 (1953).
4. Мясников И. А. и Пшежецкий С. Я., ДАН СССР, 99, 125 (1954).
5. Пуцейко Е. К., Теренин А. Н., ДАН СССР, 101, 645 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXI, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

В. И. ЛЯШЕНКО и И. И. СТЕПКО

КРАТКИЕ ИТОГИ ИЗУЧЕНИЯ СВЯЗИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ПОЛУПРОВОДНИКА С КАТАЛИТИЧЕСКИМИ ЯВЛЕНИЯМИ

1. Изучение поверхностных электронных состояний имеет, кроме теоретического, большое практическое значение. Одной из областей, в которых приложение наших знаний об электронных поверхностных состояниях может быть очень плодотворным, является катализ. Известно, что многие полупроводники являются хорошими катализаторами, известно также, что каталитические явления теснейшим образом зависят от состояния поверхности катализатора, что они связаны с электронными свойствами полупроводника [1].

Несколько лет назад опубликованы теоретические работы Волькенштейна [2], в которых он рассматривает связь поверхностных электронных состояний и электропроводности полупроводника со скоростью каталитической реакции на нем. Появились и экспериментальные работы, в которых каталитические свойства полупроводника сопоставляются с его электропроводностью [3, 4].

Нам кажется, что более целесообразно сопоставлять каталитическую активность полупроводника не с проводимостью, а с электронным состоянием его поверхности, точнее — с таким параметром, как работа выхода, которая непосредственно зависит от поверхностного заряда.

Основанием к этому являются наши опыты [5], в которых было показано, что при адсорбции молекул на Cu_2O, CuO, CdO, ZnO и других полупроводниках изменяется работа выхода вследствие изменения заполнения поверхностных уровней (изменения поверхностного заряда). Эти опыты были поставлены вначале с адсорбцией таких паров, как спирт, ацетон, бензол. В дальнейшем была исследована адсорбция таких газов, как кислород, окись и двуокись углерода. Об изменении работы выхода мы судили по контактной разности потенциалов, последняя измерялась конденсаторным методом при помощи разработанного в лаборатории прибора.

2. Для изучения изменения работы выхода при наступлении каталитической реакции мы воспользовались реакцией $2CO + O_2 \rightarrow CO_2$, протекающей на окиси меди при температурах немного выше комнатной. Было изучено температурное изменение работы выхода окиси меди в атмосфере кислорода, окиси и двуокиси углерода. Оказалось, что при температурах от 20 до 150° работа выхода в вакууме оставалась постоянной, при адсорбции кислорода или окиси углерода она возрастала по величине, но при нагревании окиси меди в пределах указанных температур оставалась почти неизменной.

В том же случае, когда образец находился в смеси кислорода и окиси углерода, работа выхода φ при наступлении каталитической реакции претерпевала резкое уменьшение (рис. 1).

Параллельно производились измерения электропроводности. В вакууме и в атмосфере кислорода или окиси углерода зависимость $\lg \sigma (1/T)$ представляла прямую линию (σ—электропроводность). В случае же смеси кислорода и окиси углерода прямая линия претерпевала излом и именно

в той температурной точке, при которой наблюдалось резкое изменение работы выхода и появление продуктов каталитической реакции.

Известно, что каталитическая реакция окисления окиси углерода происходит и на окиси никеля. Результаты опытов на ней оказались аналогичными. Кривая изменения контактной разности потенциалов $V_к$ в зависимости от температуры в условиях протекания каталитической реакции $2\,CO + O_2 \to 2\,CO_2$ представлена на рис. 2. Особенностью этой кривой $V_к(T)$ является то, что при минимуме наблюдались некоторые постоянные

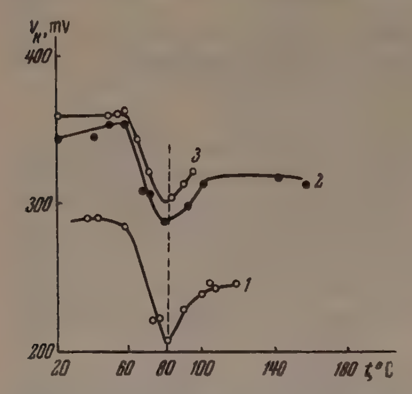


Рис. 1. Температурная зависимость контактного потенциала CuO при каталитическом окислении CO. Цифры относятся к различным циклам

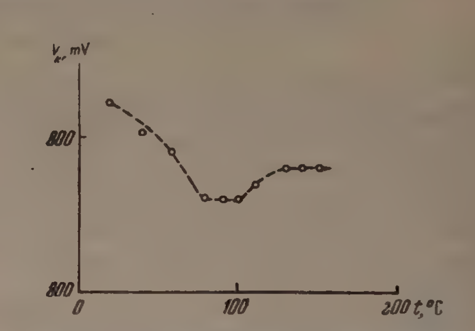


Рис. 2. Температурная зависимость контактного потенциала NiO при каталитическом окислении CO

значения (от 80 до 100°). На некоторых образцах этот участок еще шире и начинается раньше. Характерно, что и в этом смысле на кривых после минимума наблюдается некоторое повышение работы выхода. Анализ смеси газов показал, что в приведенном опыте до 70° углекислота не образовывалась, при 80° и выше она получалась.

Эти опыты показывают, что ход изменения работы выхода с температурой обусловлен процессом каталитической реакции, а не самими свойствами полупроводника.

3. Попытаемся дать толкование нашим опытам.

Мы предлагаем, как одно из возможных, следующее объяснение. Кислород адсорбируется на поверхностных уровнях, занятых электронами. Это соответствует нашим опытам, теории Волькенштейна [2] и работе [6], в которой показано, что адсорбируемый из окиси никеля кислород уже при комнатной температуре находится в виде ионов. Очевидно, электрон поверхностного уровня затягивается на молекулу кислорода. Вследствие этого работа выхода возрастает.

При адсорбции окиси углерода лишь у незначительной части молекул CO происходит затягивание электрона в решетку. Количество таких молекул зависит от давления и температуры, точнее говоря, от положения уровня химического потенциала полупроводника [2]. По мере поступления молекул на поверхность изгиб зон, вызванный адсорбцией молекул, увеличивается до тех пор, пока измененная работа выхода φ не станет равной $\varphi = V_и$, где $V_и$ — потенциал ионизации молекулы CO.

Как известно, с повышением температуры при определенном ее значении в молекуле CO происходит ослабление связи C и O, и молекулы окиси углерода начинают свободно обмениваться своими атомами [7]. На железе это происходит при температуре около 120°. Можно ожидать, что в молекуле кислорода при повышении температуры также ослабляется связь и, следовательно, возрастает концентрация O^-. Ионизированная молекула $(CO)^+$ захватывает ион O^-, образуя молекулу CO_2, которая, будучи нейтральной, слабо удерживается поверхностью и десорбируется. При этом

разрушается «макродиполь», который был образован электроном, перешедшим с поверхностного уровня на атом кислорода, и экранирующей его дыркой. Вследствие этого работа выхода уменьшается и тем больше, чем больше образуется молекул CO_2. Это соответствует результатам наших опытов. То обстоятельство, что наблюдаемое понижение работы выхода происходит в довольно узком температурном интервале, заставляет предполагать, что поверхностные уровни расположены возле уровня химического потенциала, и поэтому при понижении работы выхода заполнение их электронами значительно увеличивается, что вызывает повышение количества ионов кислорода и увеличение числа ионов $(CO)^+$.

Интенсивная каталитическая реакция образования CO_2 именно потому и возможна, что одновременно происходит и адсорбция кислорода с образованием отрицательных ионов (повышение работы выхода), и адсорбция CO, и десорбция CO_2, приводящие к уменьшению работы выхода. Совместное действие этих факторов, стремящихся одновременно и увеличить и уменьшить работу выхода (что приводит к малому сдвигу энергетической системы поверхности по отношению к положению уровня химического потенциала в полупроводнике), обеспечивает каталитический процесс.

Возможно, что успех в выборе катализатора и состоит именно в том, чтобы полупроводник имел соответствующую работу выхода и эти условия осуществлялись на его поверхности.

4. Каталитическая активность полупроводника зависит от количества электронов и дырок на его поверхностных уровнях. Эта связь показана в теоретических работах Волькенштейна, но экспериментально не проверена. Мы попытались установить ее путем прямых опытов.

Для решения этой задачи необходимо было определить изменение заполнения поверхностных уровней при адсорбции смеси газов на полупроводнике и скорость каталитической реакции. Вначале мы предполагали провести эти опыты на образцах окиси меди, с которыми мы работали раньше. Ввиду того, что реакция окисления окиси углерода шла при довольно высокой температуре, когда могла происходить диффузия, и небольшое непостоянство температуры сильно сказывалось на результатах, мы выбрали другой полупроводник — двуокись марганца, на котором эта реакция протекала при комнатной температуре.

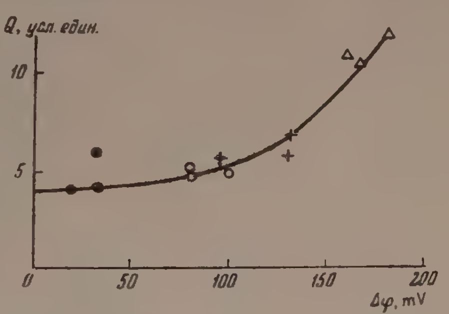


Рис. 3. Зависимость заполнения поверхностных уровней от изменения работы выхода для четырех образцов MnO_2

Опыты были проведены на четырех партиях образцов двуокиси марганца. Чтобы получить различные электрические свойства образцов, последние прогревались в вакууме при различных температурах (200—300°). При этом получались различные нарушения стехиометрии, что давало различную величину электропроводности и работы выхода.

Результаты опытов представлены на рис. 3. Как видим, те образцы, на которых мы наблюдали большее изменение работы выхода $\Delta\varphi$ при адсорбции газов, а значит, и большее изменение заполнения поверхностных уровней, показали и бóльшую скорость каталитической реакции. Как видим, между скоростью каталитической реакции и изменением заполнения поверхностных уровней существует тесная связь. Это заключение носит лишь качественный характер; от количественных выводов, ввиду небольшого диапазона $\Delta\varphi$, мы воздерживаемся.

Естественно, что для протекания той или иной каталитической реакции существенным является не только степень заполнения поверхностных уровней, но и энергетическая глубина их залегания.

Все изложенные выше опыты проведены с реакцией окисления. Нам казалось интересным и важным установить, как будет изменяться работа выхода в случае каталитической реакции разложения. Мы взяли одну из простых реакций — реакцию разложения закиси азота:

$$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2.$$

Из литературы известно [6, 8, 9], что эта реакция проходит на таком катализаторе-полупроводнике, как окись никеля. Приготовленные нами путем возгонки в вакууме металлического никеля и последующего его окисления образцы окиси никеля оказались мало активными вплоть до температуры 250—300°. Активными были образцы, полученные разложением нанесенной на стекло смеси углекислого и азотнокислого никеля. Разложение закиси азота на них мы наблюдали при температурах около 100°. Эти образцы представляли собой порошкообразную массу и легко осыпались, что составляло некоторые трудности при проведении опытов. На них не удавалось получить воспроизводимые результаты. Мы могли установить лишь общий ход кривой зависимости работы выхода от температуры образца и наличие или отсутствие продуктов разложения. Во всех случаях, независимо от того, повышалась или понижалась работа выхода

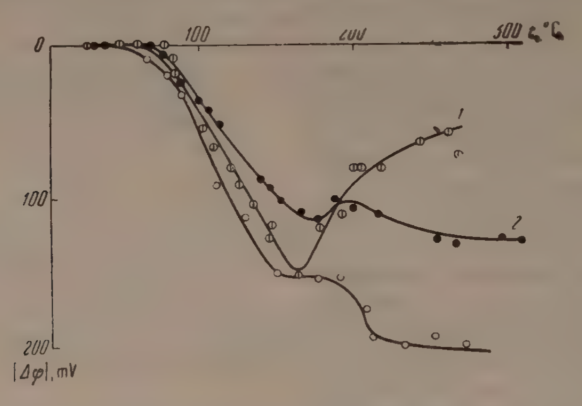


Рис. 4. Температурная зависимость работы выхода германия при каталитическом разложении N_2O

с температурой, мы наблюдали около 100° минимум или полочку на кривой $V_к(T)$ и после нее вновь повышение работы выхода и наличие азота — продукта разложения N_2O. До полочки или минимума кривой разложение закиси азота не наблюдалось.

Для решения поставленной задачи необходимо было подобрать другой полупроводник-катализатор.

Известно, что поверхностные состояния германия играют существенную роль во многих процессах. Мы решили попробовать осуществить реакцию разложения N_2O на германии.

Образцы были приготовлены в виде тонких слоев (1 μ) испарением в вакууме высокоомного ($\rho = 50$ Ωсм) германия и в виде пластинок, вырезанных из монокристаллов. Как на одних, так и на других образцах мы наблюдали реакцию разложения закиси азота при подогреве до температуры около 180°. Было замечено, что образцы, в особенности тонкослойные, с течением реакции медленно уменьшают свою активность.

Был изучен температурный ход изменения работы выхода германия в условиях каталитической реакции разложения закиси азота. Пример таких измерений представлен на рис. 4. Первая кривая представляет случай, когда реакция проходила на свежеприготовленной поверхности. Как видим, кривая показывает минимум при 170°. После охлаждения об-

разец имел первоначальное значение работы выхода. Перед этим продукты реакции были откачаны, образец же остался нетронутым. Вторая кривая снята на следующий день. Начальная часть кривой совпадает, в дальнейшем ход отличен. Минимум кривой передвинулся к 180°, он менее выражен, чем раньше. Кривая *3* снята на том же образце на третий день. Минимум на ней не заметен.

При измерениях образец медленно, с равномерной скоростью, нагревался от одной температурной точки измерения до следующей. Нагревание во всех трех случаях происходило примерно с одинаковой скоростью.

В конце измерений в каждом случае определялось количество продуктов реакции. Оказалось, что при втором цикле их получалось немного меньше, а при третьем — на порядок меньше, чем при первом. Это указывает на то, что образцы отравлялись.

Кроме того, после таких опытов сопротивление тонкослойных образцов значительно возрастало. Можно предположить, что выделяющийся при разложении N_2O кислород окислял поверхность германия, изменяя этим ход кривых и выход каталитической реакции.

Свежеприготовленные образцы всегда показывали минимум на кривой $V_к(T)$ и возрастание работы выхода после него (кривая *1* является типичной). Было установлено, что при адсорбции N_2O на германии работа выхода понижалась. Поэтому нам кажется, что понижение работы выхода до минимума (наблюдаемое, например, на кривой *1*) можно объяснить уменьшением поверхностного электронного заряда вследствие адсорбции N_2O, которая с повышением температуры возрастает. При температурах после минимума происходит разложение закиси азота, кислород окисляет поверхность германия, а азот уходит с поверхности. Естественно ожидать, что на частично окисленной поверхности будет и меньший выход и менее выраженный минимум. На полностью окисленной поверхности реакция разложения не происходит, и возрастание работы выхода не наблюдается.

На основании изложенных опытов можно заключить, что между изменением работы выхода и обусловливающими ее поверхностными электронными состояниями полупроводников, с одной стороны, и каталитической реакцией на поверхности полупроводника, с другой, существует тесная связь. Она имеет место при реакции как окисления, так и разложения. Эта связь указывает новые пути в изучении и поверхностных состояний, и катализа.

Авторы выражают благодарность В. Е. Лашкареву за интерес к этой работе и обсуждение ее.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Рогинский С. З., Электронные явления в катализе и адсорбции, стр. 5. — Изд. АН СССР, М., 1955.
2. Волькенштейн Ф. Ф., ЖФХ, 22, 30 (1948); 24, 1068 (1950); 25, 1214 (1951).
3. Garner W. E., Stone F. S., Proc. Poy. Soc., 197, 204 (1949); Proc. Roy. Soc., 212, 478 (1952).
4. Боресков Е. К., Матвеев К. И., Электронные явления в адсорбции и катализе, стр. 615. — Изд. АН СССР, М., 1955.
5. Ляшенко В. И., Степко И. И., ЖФХ, 29, 401 (1955).
6. Dell R. M., Stone F. S., Trans. Far. Soc., 50, 501 (1954).
7. Eischens R. P., Webb H. N., J. Chem. Phys., 20, 1048 (1852).
8. Dell R. M., Stone F. S., Tiley P. F., Trans. Far. Soc., 49, 201 (1953).
9. Dell R. M., Stone F. S., Tiley P. F., Trans. Far. Soc., 49, 195 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXI, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

С. Ю. ЕЛОВИЧ и Л. Я. МАРГОЛИС

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ НА ДВУОКИСИ МАРГАНЦА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Основными особенностями гетерогенного катализа является наличие твердого тела (ускорителя химической реакции) и сосредоточение реагирующих молекул на поверхности раздела фаз. Так как причиной сближения молекул является главным образом адсорбция, то изучение гетерогенного катализа тесно связано с раскрытием законов адсорбции и установлением роли различных типов ее в каталитическом процессе.

Исследование адсорбционных стадий каталитического процесса для установления механизма последнего чрезвычайно распространено. В то же время, как правило, адсорбционные явления обычно изучаются отдельно от катализа, и на основании этих данных делаются заключения о том, как протекает взаимодействие на поверхности катализатора при химической реакции. Между тем при совместной адсорбции молекул нескольких типов, при существовании различных форм адсорбции (физической и химической) представляется весьма затруднительным точное представление о происходящих во время реакции изменениях заполнений адсорбированных веществ и о том, какому типу адсорбции соответствует их связь с катализатором.

Могут быть два типа методов контроля за состоянием и числом молекул на поверхности при протекании гетерогенного катализа: один, наиболее распространенный,— это контроль за концентрацией молекул в объеме, дающий возможность (на основании специального изучения раздельной или совместной адсорбции молекул) косвенного суждения о происходящих на катализаторе явлений; другой метод основан на свойствах катализатора, изменяющихся под действием адсорбции или реакции. Так, например, можно следить за концентрацией водорода в объеме и на поверхности палладия по электропроводности слоев при прохождении реакции гидрогенизации [1].

В последние годы Сокольским [2] был разработан метод контроля за содержанием водорода на поверхности порошкообразного металлического катализатора по кривым заряжения для реакций гидрогенизации, протекающих в жидкой среде.

Ограниченность применения и односторонность этих методов ясны сами по себе, ибо они применимы только к адсорбции водорода на металлах.

Современное учение о полупроводниках делает возможным использование электронных свойств полупроводников для изучения явлений адсорбции на поверхности последних. Связь атомов и молекул с поверхностью полупроводников может иметь различный характер. В случае, если связь имеет донорно-акцепторный характер, адсорбция сопровождается локализацией свободного носителя тока (электрона или дырки) на адсорбированной молекуле. Такого рода связь между частицей и полупроводником, которая может быть названа химической [3], приводит к изменению электронного состояния полупроводника, что отражается на электропроводности адсорбента. Такое явление действительно наблюдалось некоторыми авторами [4].

Физическая или вандерваальсова адсорбция, не связанная с донорно-акцепторным механизмом адсорбции, очевидно, не должна сказываться на

электропроводности полупроводника. Некоторые авторы, как например: Волькенштейн [3], а также Волькенштейн и Рогинский [5], приходят к заключению о существовании разных видов химической адсорбции, причиной которых является прочная и слабая гомеополярные связи и ионная связь. Очевидно, что в случае слабой химической связи молекул или атомов электропроводность полупроводников должна мало изменяться по сравнению с действием прочной химической связи. Экспериментальное изучение различных видов химической адсорбции на полупроводниках находится только в зародыше.

В настоящей работе мы попытались изучить методом электропроводности адсорбцию O_2, CO, CO_2, H_2O, C_2H_6 и C_6H_6 на активной двуокиси марганца, являющейся, как известно, низкотемпературным катализитором окисления окиси углерода.

Порошок MnO_2 ($\sim 25\ \mu$) прессовали под давлением ~ 1 атм между двумя платиновыми проволочками, служившими электродами*. Электроды присоединялись к мостовой схеме, которая давала возможность измерять сопротивления от 10 до $10^7\ \Omega$. Препарат находился в вакуумной установке, позволявшей производить откачку до 10^{-5} мм рт. ст. Двуокись марганца перед опытами тренировалась при температуре 250° в течение 2—3 час. Тренировка препаратов MnO_2 при более высоких температурах приводит, как известно, к частичной потере кислорода.

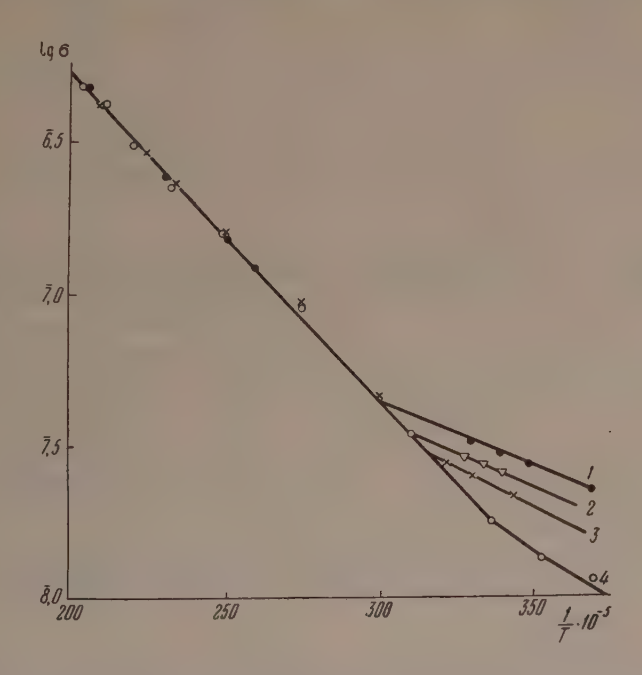


Рис. 1. Зависимость электропроводности MnO_2 от температуры

В литературе отсутствуют данные о типе проводимости двуокиси марганца.

Ход электропроводности с обратной температурой показан на рис. 1. Как мы видим, кривые в координатах ($\ln \sigma$; $1/T$) дают две прямые, пересекающиеся в области температур 30 ÷ 60°. На рис. 1 приведены данные для четырех образцов MnO_2, отличающихся составом. Увеличение номера на рис. 1 соответствует возрастанию избытка ионов марганца в образцах.

* Сравнение температурного хода электропроводности нашего образца и образца, полученного прессованием под давлением 120 атм, показало их полную идентичность.

Картина, изображенная на рис. 1, совершенно аналогична данным Жузе и Курчатова [7] по проводимости Cu_2O в зависимости от состава закиси меди и показывает, что двуокись марганца принадлежит к *p*-полупроводникам. Пропускание через прибор двуокиси углерода или окиси углерода не приводит к перемене типа проводимости, как это было в свое время отмечено для Cr_2O_3 Чэпменом, Гриффитом и сотрудниками [6].

Изучение адсорбции проводилось нами при температурах —78°, —11°, 0° и 20°. Одновременно регистрировались падение давления и проводимость окисла. Сорбция кислорода, измеренная при 20°,— равновесная и обратимая. Проводимость двуокиси марганца при этом плавно повышается по мере увеличения заполнения адсорбента (см. рис. 2).

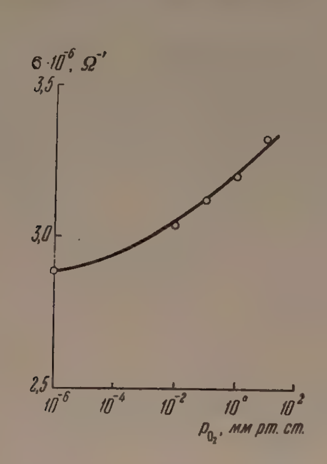


Рис. 2. Зависимость электропроводности MnO_2 от давления кислорода при 20°

Рис. 3. Изменение электропроводности MnO_2 при адсорбции CO_2(20°): × — адсорбция, ○ — десорбция

Адсорбция двуокиси углерода (рис. 3) носит своеобразный характер. Сначала электропроводность сильно возрастает, а затем медленно падает. Причина этого явления не представляется нам в настоящее время вполне ясной. Возможно, что начальное быстрое увеличение электропроводности связано с образованием прочной связи с гидратированными частями поверхности MnO_2.

Как показали опыты Вайнштейна и Туровского [8], для полного освобождения двуокиси марганца от воды необходимо прогревать последнюю в вакууме до 550°. Однако при этом MnO_2 освобождается от значительной части кислорода.

Падение электропроводности после максимума должно объясняться донорной адсорбцией двуокиси углерода. Эта картина подтверждается опытами по десорбции CO_2. Если включить откачку после адсорбции двуокиси углерода, то при откачке электропроводность образца MnO_2 увеличивается до значения, соответствующего максимальной точке. Дальнейшая откачка при температуре опыта не приводит к каким-либо результатам. Для полной десорбции двуокиси углерода необходимо поднять температуру препарата до 100°. Тогда электропроводность возвращается к первоначальному значению.

Ход электропроводности при адсорбции окиси углерода (рис. 5) напоминает предыдущую картину. При впуске окиси углерода электропроводность скачком возрастает, а затем медленно падает, давая максимум аналогично тому, как это происходило при адсорбции двуокиси углерода. Если произвести откачку находящегося в реакторе газа в области, соответствующей падению электропроводности, т. е. после максимума, то электропроводность постепенно увеличивается до точки максимума. Если в этот момент впустить кислород, то электропроводность снова начинает

падать, проходя до той же кривой в обратном направлении. Одновременно в газовой фазе появляется двуокись углерода.

Таким образом, этот опыт убеждает нас в том, что понижающаяся часть кривой электропроводности при адсорбции окиси углерода и углекислоты обязана именно адсорбции молекул CO_2 на поверхности собственно двуокиси марганца.

Кроме того, можно утверждать, что молекулы окиси углерода весьма прочно адсорбированы на двуокиси марганца, и поэтому проходит весьма значительное время между их адсорбцией и взаимодействием с поверхностью двуокиси. Наши данные показывают, что некоторая часть адсорбированных молекул окиси углерода вступает в реакцию с кислородом

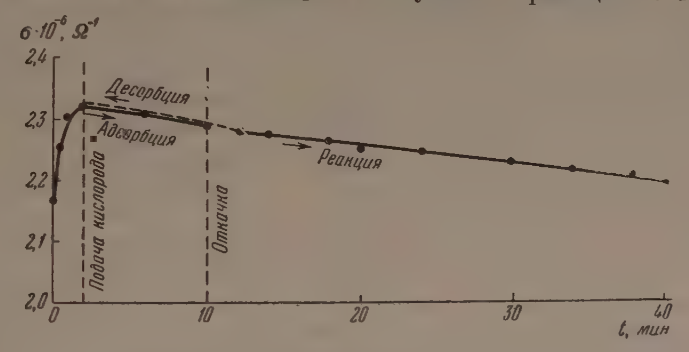


Рис. 4. Изменение электропроводности MnO_2 (20°). Проведено последовательно: адсорбция CO, десорбция и впуск O_2

через 60 мин после адсорбции их на поверхности MnO_2. Таким образом, в отношении адсорбции окиси углерода, хотя кривые по своему характеру и похожи на полученные при адсорбции углекислоты, вывод необходимо сделать несколько отличный.

Первое быстрое повышение электропроводности, очевидно, связано с акцепторной адсорбцией окиси углерода. Дальнейшее падение электропроводности обязано адсорбции, образовавшейся вследствие реакции двуокиси углерода.

Таким образом, можно утверждать, что использование явления электропроводности делает возможным непосредственное наблюдение некоторых особенностей взаимодействия молекул с поверхностью адсорбента, которые вряд ли можно было бы зарегистрировать другими методами.

Адсорбция других изученных нами газов также влияет на электропроводность двуокиси марганца. Так, пары воды приводят к повышению проводимости двуокиси марганца. Такие прочные молекулы, как C_2H_6 при —10°C, а C_6H_6 при 0° адсорбируются с очень большой скоростью, приводя в случае C_2H_6 и C_6H_6— к снижению электропроводности.

Описанные нами эксперименты показывают, что во всех случаях адсорбция приводит к изменению числа носителей тока, уменьшая или повышая электропроводность образцов. Очевидно, молекулы, адсорбировавшиеся на полупроводнике, локализуются на тех или других ионах поверхности MnO_2, изменяя тем самым электронное состояние MnO_2 и изменяя электропроводность образца.

Адсорбция окиси углерода на двуокиси марганца изучалась многими авторами [9].

С. Ю. Елович и Ф. Ф. Харахорин установили, что при —78° идет весьма быстрая обратимая адсорбция. С повышением температуры, наряду с равновесной адсорбцией, падающей с температурой, обнаруживается также адсорбция CO, идущая во времени и требующая энергии активации $\sim$6000 кал моль$^{-1}$; с повышением температуры последняя адсорбция усиливается и ускоряется. Теплота низкотемпературной адсорбции оказалась

равной 2200—2300 кал моль$^{-1}$, что немногим превышает теплоту конденсации окиси углерода, равную 1414 кал моль$^{-1}$. Эти явления были истолкованы как проявление физической сорбции окиси углерода на MnO_2.

Нами была исследована сорбция окиси углерода при температуре —78°, когда, как мы уже упоминали, химическая адсорбция CO полностью затормаживается.

При —78° поверхность двуокиси марганца покрывается, даже при использованных нами малых давлениях окиси углерода (20 мм рт. ст.), на несколько процентов. Однако при этом мы не обнаружили никакого изменения электропроводности нашего образца.

Очевидно, надо сделать вывод, что физическая адсорбция, не связанная с локализацией электронов молекул или полупроводника, не меняет числа носителей тока и не влияет на электропроводность. Имеем ли мы здесь дело также и с весьма слабой химической связью, постулированной некоторыми авторами [5], сейчас сказать трудно, ибо эта слабая химическая связь пока еще экспериментально не идентифицирована.

Аналогичное явление наблюдал также Кларк [10], адсорбировавший аргон при 197° K на германии. При этом электропроводность образца практически не изменилась.

В одной работе Лоу [11] также высказывается мнение, что физическая адсорбция не должна влиять на электропроводность; однако автор не приводит никакого экспериментального материала по этому вопросу.

Таким образом, изучение электропроводности может дать указание также и на характер происходящей адсорбции, давая возможность различения химической адсорбции от физической.

Выводы

1. Показано, что, изучая электропроводность образцов двуокиси марганца во время адсорбции O_2, CO, CO_2, H_2O, C_2H_6, C_6H_6 при температурах от —78° до 20°, можно судить о характере адсорбции и о степени заполнения поверхности адсорбента-катализатора.

2. Сильное изменение электропроводности образцов при адсорбции должно свидетельствовать о протекании химической сорбции, приведшей к изменению числа носителей тока.

Полное отсутствие изменения электропроводности при одновременно протекающей обильной адсорбции, как это имело место при адсорбции CO при —78°, должно свидетельствовать о протекании в основном адсорбции физического типа.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Добычин Д. П., Фрост А. В., ЖФХ, 5, 1031 (1934).
2. Сокольский Д. В., Вестн. АН Каз. ССР, *8*, (113), 66 (1954).
3. Волькенштейн Ф. Ф., ЖФХ, 22, 311 (1948); 26, 1462 (1952); 28, 422 (1954).
4. Ляшенко В. И., Труды ИФАН УССР, *4*, 33 (1953); Грей Т., Полупроводниковые материалы, стр. 238. — ИЛ, 1954.
5. Волькенштейн Ф. Ф., Рогинский С. З., ЖФХ, 29, 485 (1955).
6. Chapman P. R., Griffith R. H., Marsh J. D., Proc. Roy. Soc., 224, 419 (1954).
7. Жузе В. П., Курчатов И. В., Sow. Phys., 2, 454 (1932).
8. Вайнштейн Ф. В., Туровский Г. Я., ДАН СССР, 72, 297 (1950).
9. Рогинский С. З., Зельдович Я. Б., Acta physicochim. USSR, 1, *3 — 4*, 554 (1934); Елович С. Ю., Харахорин Ф. Ф., Проблемы кинетики и катализа, т. III, стр. 222. — 1937.
10. Clarke Edw. N., Annals of the Nev York Academy of Sciences, 58, Art. 6 (1954).
11. Low C., J. Phys. Chemistry, 59, 543 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXI, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

В. Б. САНДОМИРСКИЙ

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И РАБОТУ ВЫХОДА ПОЛУПРОВОДНИКА

Введение

Большое количество экспериментальных работ показывает, что адсорбция газа на поверхности полупроводника изменяет его электрические свойства — электропроводность и работу выхода. С другой стороны, из ряда исследований по адсорбции и катализу на полупроводниковых материалах следует, что на состояние адсорбированных и реагирующих газов влияет электронная структура полупроводника, т. е. расположение в нем энергетических уровней, количество примеси и т. п.; оказалось также, что экспериментальная методика, основанная на измерении электрических характеристик полупроводника и их изменений при адсорбции и катализе, может дать ценные сведения об этих процессах. В связи с этим теоретическая разработка таких вопросов приобретает большое значение.

За последние годы (начиная с 1951 г.) за границей появилась серия работ, известных под общим названием «теория граничного слоя», в которых сделана попытка теоретически рассмотреть влияние адсорбции на электрические свойства полупроводника и связать свойства его поверхности с электронной структурой объема кристалла. Тем самым сделан чрезвычайно важный шаг.

Однако, несмотря на ряд существенных успехов «теории граничного слоя», в этих работах рассмотрение указанной проблемы проведено недостаточно корректно, а ряд мест содержит конкретные ошибки. Поэтому мы сочли целесообразным провести критический анализ этих работ и рассмотреть указанную задачу с точки зрения теории адсорбции и катализа, развитой в работах Ф. Ф. Волькенштейна.

1. Критика «теории граничного слоя»

Основное исходное положение «теории граничного слоя» состоит в том, что хемосорбированные частицы на поверхности полупроводника действуют как донорные или акцепторные примеси. Это положение не вызывает возражений и взято из работ Ф. Ф. Волькенштейна, на что указывает, например, Энгелль [1], являющийся одним из авторов «теории граничного слоя». Однако в этой теории принимается, что все дефекты в полупроводнике — и объемные и поверхностные — полностью ионизированы. С точки зрения электронных представлений, развитых Ф. Ф. Волькенштейном, это значит, что адсорбированными считаются только те атомы (молекулы), которые находятся в состоянии «прочной» гомеополярной связи (или ионной), и не учитываются частицы в состоянии «слабой» гомеополярной [2].

Учет только одного типа связи является необоснованным и лишает возможности поставить вопрос о различном состоянии адсорбированных частиц на поверхности, т. е. об их различной реакционной способности.

Предположение о полной ионизации атомов примеси в объеме полупроводника ограничивает рассмотрение случаем, когда уровень Ферми проходит ниже уровня примеси (в n-полупроводнике). Этот случай, конечно, имеет место; но для большей части ионных полупроводников с достаточно большой энергией активации проводимости он осуществляется или при очень высоких температурах, или при очень малой концентрации примеси. Кроме того, в этой области температур и концентраций примеси в объеме концентрация носителей тока не зависит от температуры.

Основная величина, которая вычисляется в «теории граничного слоя»,— разность потенциалов между поверхностью и центром кристалла как функция заполнения поверхности адсорбированными атомами и концентрации примеси в объеме кристалла (U_L); эта величина находится из уравнения Пуассона с соответствующими граничными условиями. Так как в «теории граничного слоя» рассматривается случай, когда центр кристалла остается электронейтральным при адсорбции, то U_L как раз равна изменению работы выхода, происходящей в результате адсорбции. Однако Энгелль и Хауффе [3] включают в изменение работы выхода еще один член aN, где a — расстояние от поверхности кристалла до центра тяжести адсорбированной молекулы, N — число адсорбированных молекул на единицу поверхности. Из этого неправильного результата делается ряд выводов относительно кинетики каталитических процессов.

Заметим также, что выражение для U_L, полученное в «теории граничного слоя», ограничено случаем достаточно больших заполнений поверхности ($U_L/kT \gg 1$); не дается вывода для изменения электропроводности монокристалла при адсорбции.

Ограничимся здесь этими краткими указаниями на некоторые недостатки «теории граничного слоя».

2. Постановка задачи

Рассмотрим для определенности влияние адсорбции акцепторных молекул на электрические свойства p-полупроводника.

Соответствующая схема уровней дана на рис. 1. Тонкие линии показывают повышение барьера, вызванное адсорбцией. Искривленные линии, сплошная и пунктирная,— положение нормальной зоны и уровня акцепторной примеси в объеме (при адсорбции) соответственно. Энергия отсчитывается от верхнего края заполненной зоны до адсорбции. Кристалл имеет форму пластинки толщиной $2L$ в направлении x и бесконечной в двух других направлениях. Адсорбция происходит на поверхности этой пластинки. Поверхностные зоны считаются отсутствующими. Это предположение сделано для упрощения задачи. Можно думать, кроме того, что учет поверхностных уровней, созданных только адсорбированными атомами, уже даст основные стороны физических явлений, происходящих при адсорбции.

Пусть адсорбированные атомы (молекулы) могут находиться на поверхности кристалла в состояниях «слабой» и «прочной» гомеополярной связи. Ионную связь учитывать не будем. Или же можно считать, что учитывается ионная связь и частицы в нейтральном состоянии, а атомы в состоянии «прочной» гомеополярной связи не учитываются. Если на единице поверхности адсорбировано N атомов, то число атомов, находящихся в состоянии «прочной» связи

$$n_1 = \frac{N}{1 + e^{\frac{E+U_L-E_F}{kT}}}, \tag{1}$$

а в состоянии «слабой» связи —

$$N - n_1. \tag{2}$$

Атомы, находящиеся в состоянии «прочной» связи, приводят к образованию отрицательного поверхностного заряда плотности $-n_1 e$ (e — абсолютная величина заряда электрона). Это вызывает появление индуцированного объемного заряда противоположного знака.

Потенциальную энергию электрона в поле этого заряда обозначим через $U(x)$. Другими словами, происходит искривление зон (рис. 1)— зоны поднимаются в каждой точке на величину $U(x)$. U_L дает изменение работы выхода полупроводника. Чтобы найти относительное изменение электропроводности $(\Delta\sigma/\sigma_0)$, необходимо знание $U(0) = U_0$, $dU/dx = f(x)$. Эти величины можно найти из решения уравнения Пуассона с соответствующими граничными условиями. Можно показать, что интегрирование уравнения Пуассона приводит к следующим двум уравнениям относительно U_0 и U_L:

$$\operatorname{ch}\frac{U_L}{kT} - \operatorname{ch}\frac{U_0}{kT} = \frac{1}{2}\left(\frac{n_1}{2l_0 p_0}\right)^2, \tag{3}$$

$$\int\limits_{U_0}^{U_L} \frac{d\,(U/kT)}{\sqrt{\operatorname{ch} U/kT - \operatorname{ch} U_0/kT}} = \sqrt{2}\,\frac{L}{l_0}, \tag{4}$$

l_0 — длина экранирования:

$$l_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{8\pi e^2 p_0}},$$

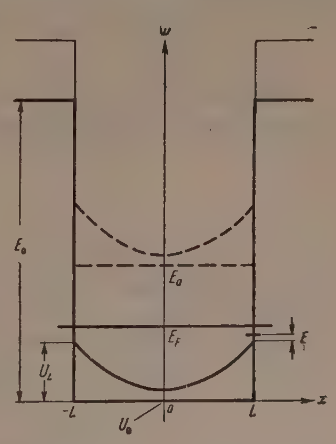


Рис. 1. Схема уровней для p-полупроводника. E_F— уровень Ферми, E_a — уровень акцепторной примеси, E_0— высота барьера, E—поверхностный акцепторный уровень, созданный адсорбированной частицей.

ε — диэлектрическая проницаемость полупроводника, k — постоянная Больцмана, T — температура в °К, p_0 — концентрация свободных дырок в нормальной зоне до адсорбции. При этом предполагается, что уровень Ферми не пересекает нормальную зону, т. е. что

$$U_L < E_F. \tag{5}$$

Это требование накладывает ограничение на заполнение поверхности. Систему уравнений (3), (4) нельзя решить в общем виде. Однако можно рассмотреть два предельных случая, когда это решение получить возможно. Это случай «толстого» и «тонкого» кристаллов. В случае «толстого» кристалла полагаем $U_0 = 0$, в случае «тонкого» кристалла $U_0/kT \gg 1$. Мы рассмотрим здесь случай «толстого» кристалла, поскольку он является наиболее важным. Можно показать, что условием его реализации является:

$$\frac{L}{l_0} + \ln\frac{1 + {}^1\!/_2\left(\frac{N}{2l_0p_0}\right)^2}{\frac{N}{2l_0p_0}\sqrt{1 + {}^1\!/_4\left(\frac{N}{2l_0p_0}\right)}} \gg 1. \tag{6}$$

Отсюда следует, что этот случай имеет место для кристалла достаточной толщины или при не слишком большом заполнении поверхности адсорбированными атомами. Если $L \gg l_0$, то (6) выполняется при всех заполнениях, так как наименьшее значение логарифма равно нулю. (Рассматриваемые кристаллики считаются «толстыми» весьма условно, так как l_0 порядка 10^{-6} —10^{-4} см.) Таким образом, это действительно случай кристалла толстого в кавычках, так как кристаллики могут быть толщиной $\sim 1\ \mu$.

В случае «толстого» кристалла от системы уравнений (3), (4) остается только одно уравнение (3), которое принимает вид:

$$\operatorname{sh}\frac{U_L}{2kT}=\frac{n_1}{2l_0p_0}. \qquad (7)$$

Можно показать, что при этом изменение электропроводности равно

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}=\frac{2l_0}{L}\left(e^{U_L/kT}-1\right). \qquad (8)$$

Из этих выражений следует, что в данном случае происходит увеличение работы выхода и электропроводности, которое определяется значением U_L.

3. Расчет в пренебрежении «слабой» связью

Найдем изменение работы выхода и изменение электропроводности, пренебрегая наличием «слабой» связи. Это справедливо, если

$$e^{\frac{E+U_L-E_F}{kT}}\ll 1,$$

т. е. поверхностный уровень все время находится ниже уровня Ферми. Это накладывает некоторое ограничение на степень заполнения поверхности и требует, чтобы поверхностный уровень был близко расположен к верхнему краю нормальной зоны.

Как можно легко показать, в рассматриваемом случае имеем

$$U_L=kT\ln\left\{{}^1/_2\left(\frac{N}{2l_0p_0}\right)^2+1+\sqrt{\left[1+{}^1/_2\left(\frac{N}{2l_0p_0}\right)^2\right]^2-1}\right\} \qquad (9)$$

и

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}=\frac{2l_0}{L}\left\{\left[{}^1/_2\left(\frac{N}{2l_0p_0}\right)^2+1+\left(\left[1+{}^1/_2\left(\frac{N}{2l_0p_0}\right)^2\right]^2-1\right)^{1/2}\right]^{1/2}-1\right\}. \qquad (10)$$

Эти формулы плохо обозримы, но они сильно упрощаются в двух предельных случаях: «малых» и «больших» заполнений. Действительно, имеем:

при ${}^1/_2\left(\frac{N}{2l_0p_0}\right)^2\ll 1$ (малые заполнения)

$$U_L=kT\frac{N}{2l_0p_0}; \qquad (9а)$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}={}^1/_2\frac{N}{Lp_0}; \qquad (10а)$$

при ${}^1/_2\left(\frac{N}{2l_0p_0}\right)^2\gg 1$ (большие заполнения)

$$U_L=2kT\ln\frac{N}{2l_0p_0}; \qquad (9б)$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}=\frac{N}{Lp_0}. \qquad (10б)$$

Из (9) следует, что температурная зависимость работы выхода также меняется при адсорбции.

На рис. 2, 3, 4 даны зависимости изменения U_L и $\Delta\sigma/\sigma_0$, вычисленные по уравнению (7), от N — числа адсорбированных атомов на 1 см^2 поверхности при концентрации акцепторной примеси в объеме кристалла $N_a=10^{17}$ см$^{-3}$.

Эти графики показывают, что U_L и $\Delta\sigma/\sigma_0$ могут достигать больших значений. Очень интересно ведет себя $U_L(T)$; эта величина при малых заполнениях с температурой уменьшается, а при больших растет. С увеличением концентрации примеси в объеме и с ростом температуры U_L и $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}$, как следует из приведенных формул, уменьшаются.

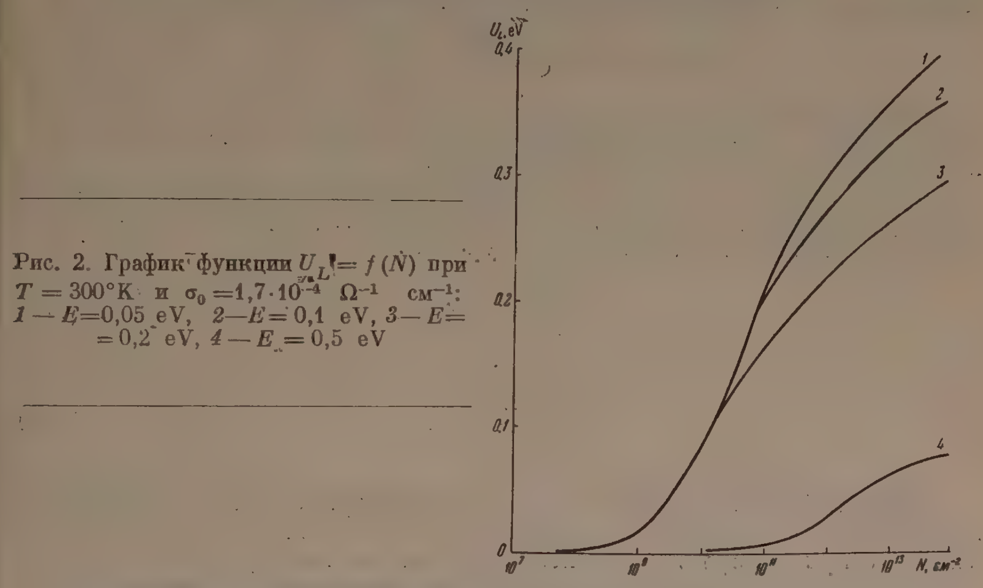


Рис. 2. График функции $U_L = f(N)$ при $T = 300°$K и $\sigma_0 = 1{,}7\cdot10^{-4}$ Ω^{-1} см$^{-1}$: *1* — E=0,05 eV, *2* — E=0,1 eV, *3* — E=0,2 eV, *4* — E=0,5 eV

Выражение (10 б) показывает, что если $\Delta\sigma/\sigma_0 \gg 1$, то энергия активации проводимости становится равной нулю. На самом деле она значительно уменьшается (как будет видно из следующего раздела), равенство нулю

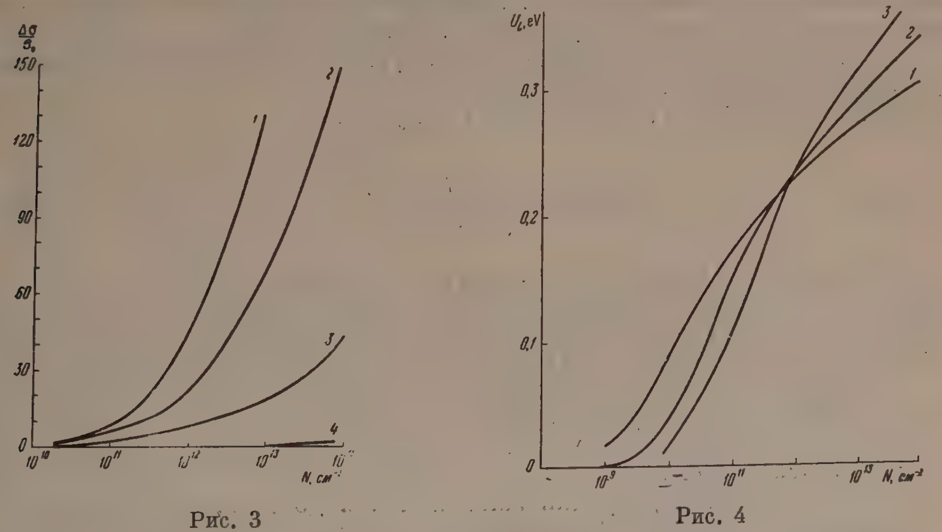


Рис. 3. График функции $\Delta\sigma/\sigma_0 = f(N)$ при $T = 300°$ K и $\sigma_0 = 1{,}7\cdot10^{-4}\ \Omega^{-1}$см$^{-1}$: *1* — E = 0,05 eV, *2* — E = 0,1 eV, *3* — E = 0,2 eV, *4* — E = 0,5 eV

Рис. 4. График функции $U_L = f(N)$ при E = 0,2eV: *1* — T = 300° K. $\sigma_0 = 1{,}7\cdot10^{-4}\ \Omega^{-1}$см$^{-1}$, *2* — T=400° K, $\sigma_0 = 4{,}53\cdot10^{-3}\ \Omega^{-1}$ см$^{-1}$; *3* — T = 500° K, $\sigma_0 = 3{,}56\cdot10^{-2}\ \Omega^{-1}$ см$^{-1}$

получается вследствие неучета «слабой» связи. Уменьшение энергии активации объясняется следующим образом: в этой области заполнений поверхности адсорбированными атомами их число превышает число носителей

тока в объеме. Так как все адсорбированные атомы находятся в состоянии «прочной» связи, то число свободных дырок, возникающих от них, превышает число свободных дырок, имевшихся в объеме, и не зависит от температуры. Точно такое же положение имеет место в объеме кристалла, когда уровень Ферми находится несколько выше уровня примеси в объеме, но зона проводимости еще не участвует в переходах.

4. Расчет с учетом «слабой» связи

Произведем теперь расчет с учетом адсорбированных атомов в состоянии «слабой» связи. При этом можно будет поставить вопрос о реакционной способности адсорбированных частиц.

В общем случае уравнение (7) нельзя разрешить относительно U_L. Поэтому рассмотрим два случая, соответствующие двум различным положениям поверхностного акцепторного уровня:

$$\frac{E - E_F}{kT} \gg 1 \tag{11а}$$

и

$$\frac{E_F - E}{kT} \gg 1. \tag{11б}$$

В случае (11а) при нулевом заполнении поверхности адсорбированными атомами поверхностный уровень расположен выше уровня Ферми. Так как при адсорбции акцепторных атомов (молекул) зоны искривляются вверх, то поверхностный уровень в процессе адсорбции еще больше удаляется от уровня Ферми. Таким образом в этом случае доля «слабо» связанных атомов велика с самого начала адсорбции и еще более растет с заполнением поверхности. Отсюда следует, что изменения работы выхода и электропроводности будут малы, а реакционная способность (доля «слабо» связанных атомов) $\eta = 1 - n_1/N_0$ близка к 1.

Отметим, что при адсорбции молекул реакционная способность определяется величиной $1 - \eta$.

Полагая $U_1/kT \ll 1$, приближенно получим:

$$\eta = 1 - \sqrt{\frac{N_v}{N_a} e^{-\frac{E - E_a/2}{kT}}}. \tag{12}$$

Это выражение показывает, что в рассматриваемом случае η практически не зависит от заполнения поверхности и слабо зависит от N_a, увеличиваясь с ее ростом. Так как $E > E_a/2$, то с возрастанием T падает η. Поскольку U_L и $\Delta\sigma/\sigma_0$ здесь малы, то они не представляют особого интереса.

Обратимся к случаю (11б). В начале адсорбции поверхностный уровень расположен ниже уровня Ферми. С покрытием поверхности адсорбированными атомами поверхностный уровень приближается к E_F и могут представиться два случая.

В первом случае адсорбция заканчивается до того, как поверхностный уровень пересечет E_F. Тогда доля «прочно» связанных атомов при адсорбции велика, реакционная способность мала. Можно считать, что этот случай приближенно описан в предыдущем разделе.

Второй случай, который может представиться, состоит в том, что поверхностный уровень при больших заполнениях поверхности адсорбированными атомами окажется выше уровня Ферми. Тогда в области тех заполнений, при которых поверхностный уровень ниже уровня Ферми, имеет место предыдущий случай (реакционная способность мала). Реакционная способность будет велика при больших заполнениях, когда поверхност-

ный уровень лежит выше уровня Ферми. Легко показать, что выражение для нее при этом имеет вид

$$\eta = 1 - \frac{1}{N^{2/3}}\left(\frac{N_v \varepsilon kT}{2\pi e^2}\right)^{2/3} \exp(-E/3kT). \tag{13}$$

Эта формула показывает, что при больших заполнениях η не зависит от концентрации примеси в объеме полупроводника.

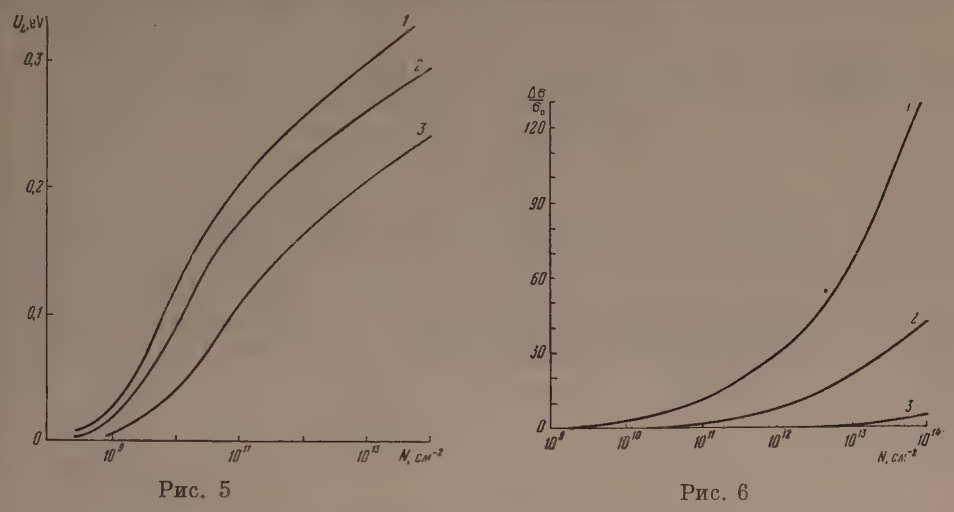


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. График функции $U_L = f(N)$ при $E = 0{,}2$ eV: *1* — $N_a = 10^{16}$ см$^{-3}$, $\sigma_0 = 5{,}26 \cdot 10^{-5}\ \Omega^{-1}$ см$^{-1}$, *2* — $N_a = 10^{17}$ см$^{-3}$, $\sigma_0 = 1{,}7 \cdot 10^{-4}\ \Omega^{-1}$ см$^{-1}$, *3* — $N_a = 10^{19}$ см$^{-3}$, $\sigma_0 = 1{,}78 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}$ см$^{-1}$

Рис. 6. График функции $\Delta\sigma/\sigma_0 = f(N)$ при $E = 0{,}2$ eV. Обозначения те же, что на рис. 5

На рис. 2—9 показана зависимость изменения работы выхода, электропроводности и реакционной способности при адсорбции в зависимости от положения поверхностного акцепторного уровня, концентрации примеси внутри кристалла. Эти кривые описывают иллюстративный пример, рассчитанный по уравнению (7).

Одинаковыми для всех образцов в этом примере являются положение уровня примеси внутри кристалла (0,6eV), толщина кристалла ($L = 10^{-3}$см) и $T = 300°$ K (кроме, конечно, рис. 7).

Из этих графиков следует, что U_L и $\Delta\sigma/\sigma_0$ сильно зависят от E, N_a и N, уменьшаясь с увеличением N_a и E и увеличиваясь с ростом N. Оказывается также, как это следовало и из формул, что энергия активации проводимости может сильно уменьшаться при больших заполнениях и малых E. Реакционная способность сильно зависит от положения поверхностного уровня и слабо — от концентрации примеси внутри, причем с заполнением поверхности эта зависимость становится еще слабее.

Остановимся на этом последнем моменте несколько подробнее. Полученные выражения показывают, что доля адсорбированных атомов, находящихся в том или ином состоянии на поверхности кристалла, слабо зависит от концентрации примеси внутри полупроводника. Такой результат следовало ожидать. Действительно, доля «прочно» связанных атомов равна

$$\eta_1 = \frac{1}{1 + e^{\frac{E + U_L - E_F}{kT}}}. \tag{14}$$

В этом выражении от концентрации примеси в объеме полупроводника зависят только величины U_L и E_F.

Как было показано выше, U_L с возрастанием концентрации примеси в полупроводнике падает. Уровень Ферми при этом также снижается. Обратное явление происходит при уменьшении концентраций примеси

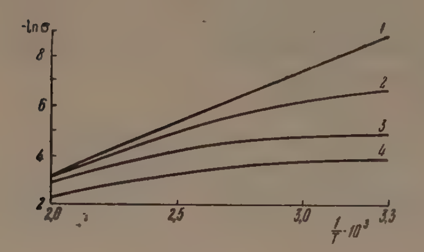


Рис. 7. График зависимости электропроводности от температуры при $N_a = 10^{17}$ см$^{-3}$ и $E = 0{,}05$ eV: $1 - N = 0$, $2 - N = 10^{11}$, $3 - N = 10^{12}$, $4 - N = 10^{13}$ см$^{-2}$

в объеме пролупроводника. Таким образом, с уменьшением концентрации примеси в объеме полупроводника U_L и E_F одновременно либо уменьшаются, либо увеличиваются. В связи с этим разность этих величин, стоящая в (14), при малых заполнениях поверхности меняется незначительно и изменение концентрации примеси в полупроводнике слабо влияет на состояние адсорбированных молекул на поверхности. При больших

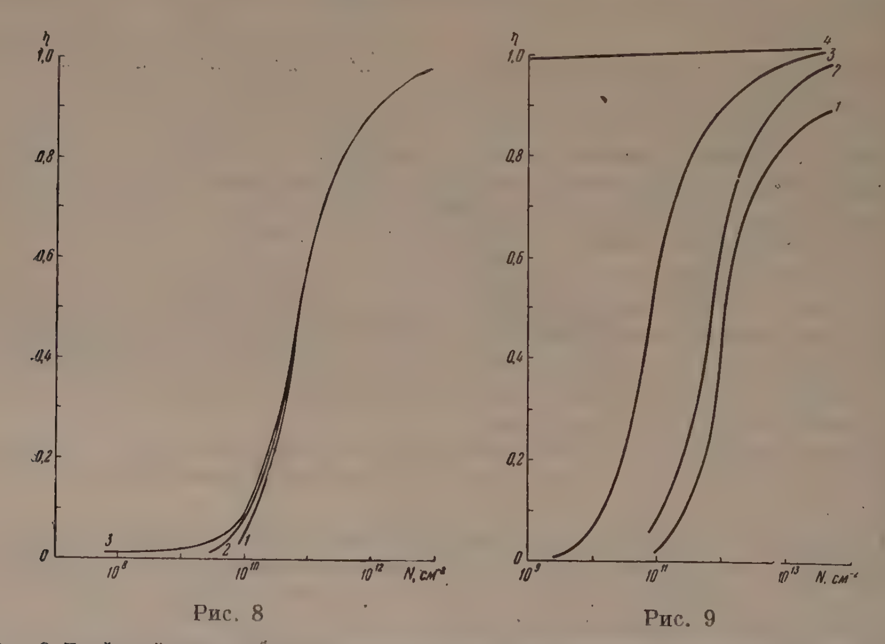


Рис. 8 Рис. 9

Рис. 8. График функции $\eta = f(N)$ при $E = 0{,}2$ eV. Обозначения те же, что на рис. 5

Рис. 9. График функции $\eta = f(N)$ при $N_a = 10^{17}$ см$^{-3}$ и $\sigma_0 = 1{,}7 \cdot 10^{-4}$ Ω^{-1} см$^{-1}$: $1 - E = 0{,}05$ eV, $2 - E = 0{,}1$ eV, $3 - E = 0{,}2$ eV, $4 - E = 0{,}5$ eV

заполнениях это является следствием малости статистического фактора. Таким образом, отсюда следует, что изменять η_1 можно, либо изменив только E_F ($U_L = \text{const}$), либо U_L ($E_F = \text{const}$), или же сделав так, чтобы E_F и U_L менялись в разные стороны. Как осуществить первую возможность, мы указать не можем. Второй способ можно осуществить, вводя на поверхности полупроводника в небольшом количестве определенную примесь. Это можно делать, адсорбируя на поверхности кристалла какие-либо акцепторные или донорные атомы.

Третий способ, по-видимому, можно осуществить, если вводить внутрь полупроводника акцепторную примесь с бо́льшими E_a.

Выводы

1. Вследствие заряжения поверхности полупроводника при адсорбции изменяется его электропроводность и работа выхода. Показано, что эти изменения сильно зависят от созданного адсорбированной частицей положения поверхностного уровня, концентрации примеси в объеме полупроводника и от температуры. Если изменение электропроводности при адсорбции велико, то происходит значительное изменение энергии активации проводимости.

2. С заполнением поверхности происходит сильное изменение реакционной способности адсорбированных атомов (молекул). Реакционная способность сильно зависит от положения поверхностного уровня. Реакционная способность оказывается слабо зависящей от изменения начальной концентрации примеси в объеме. Ее величину можно изменять, вводя в поверхностный слой полупроводника или адсорбируя на его поверхности определенную примесь. Реакционную способность можно также изменить введением в объем кристалла посторонней примеси (иной по своей природе, чем та, которая обусловливает начальную проводимость образца).

В заключение укажем, что метод расчета, использованный в этой работе, заимствован из статей Пикуса [4] и Лашкарева [5]. Формула для изменения работы выхода при адсорбции была раньше получена Моргулисом [6].

Институт физической химии
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Engell H.-J., Halbleiterprobleme, № 1, 249 (1954).
2. Волькенштейн Ф. Ф., Рогинский С. З., ЖФХ, 29, 485 (1955).
3. Engell H.-J., Hauffe K., Z. Elektrochem., 57, *8*, 762 (1953).
4. Пикус Г. Е., ЖЭТФ, 21, *11*, 1227 (1951).
5. Лашкарев В. Е., Изв. АН СССР, Серия физич., 16, *2*, 203 (1952).
6. Моргулис Н. Д., ЖЭТФ, 16, 959 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Е. Ф. ГРОСС и А. А. КАПЛЯНСКИЙ

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ ГАЛОГЕНИДОВ РТУТИ

Введение

Возбужденные состояния твердого тела все чаще учитываются в последнее время при объяснении самых различных явлений, наблюдаемых в диэлектриках и полупроводниках (внутренний и внешний фотоэффект, люминесценция, теплопроводность, фотохимические процессы и ряд других явлений). Наиболее непосредственно экситонные состояния проявляются в спектрах поглощения кристаллов в виде дискретной структуры длинноволнового края собственного поглощения. Линейчатая структура края поглощения обнаружена у целого ряда кристаллов, например: Cu_2O[1—4], CdS[5], PbJ_2[6, 7], HgJ_2[6, 8, 9, 10], CdJ_2[6], CuJ[11].

Эта структура имеет совершенно различный вид у разных кристаллов. В то же время у многих других кристаллов такая линейчатая структура не наблюдается вовсе. Это говорит, по-видимому, о том, что для существования в поглощении линейчатой экситонной структуры требуются какие-то определенные условия, осуществляющиеся далеко не у всех кристаллов. В кристаллах же, удовлетворяющих этим условиям, вид структуры во многом определяется конкретными свойствами самого кристалла.

Из факторов, определяющих возможность существования, а также характер (схему) экситонных уровней в кристалле, особого внимания заслуживает структура решетки кристалла.

Известно, что структура решетки оказывает большое влияние на самые различные свойства кристаллов — электрические, люминесцентные и другие. Следует ожидать, что большое влияние оказывает она и на экситонные уровни кристалла, ибо экситон—решеточное образование, самое существование которого обусловлено правильной кристаллической структурой вещества. Роль решетки в существовании и свойствах экситонных уровней может быть экспериментально выявлена разными способами.

Первый способ — изучение и сравнение спектров поглощения кристаллов различных химических соединений, обладающих, однако, сходными решетками; в случае большого влияния структуры решетки на экситонные уровни в спектрах поглощения этих кристаллов должно наблюдаться определенное соответствие.

Второй способ — изучение спектров поглощения кристаллов различных модификаций одного и того же вещества, обладающего полиморфизмом; такое исследование позволяет отвлечься от химического состава вещества и выявить влияние на экситонные уровни кристаллической решетки «в чистом виде».

В настоящей работе влияние структуры решетки на уровни возбуждения в кристаллах выясняется на основе изучения поглощения света в ряде галогенидов ртути. Исследованы спектры поглощения двух кристаллических модификаций йодной ртути HgJ_2, а также поглощение кристаллов йодистой ртути HgJ и бромной ртути $HgBr_2$.

1. Спектры поглощения кристаллов тетрагональной HgJ_2

Йодная ртуть HgJ_2 существует в виде красной (тетрагональной) и желтой (ромбической) модификаций. Желтая форма устойчива выше 130°, однако быстрым охлаждением она может быть закалена и исследована при низких температурах. Наблюдения в естественном и поляризованном свете производились на монокристаллах и поликристаллических образцах при температурах жидкого азота ($T = 77{,}3°$ K) и жидкого гелия ($T = 4{,}2°$ K) *, а также при комнатной температуре.

В спектре поглощения монокристаллов красной HgJ_2 ** при $T = 77{,}3°$ K наблюдается узкая линия поглощения $\lambda = 5330$ Å, расположенная на фоне ступеньки сплошного поглощения. Изучение спектров поглощения монокристаллов при $T = 4{,}2°$ K показало, что эта линия смещается к $\lambda = 5296$ Å и дополнительно появляется слабая линия $\lambda = 5321$ Å; ступенька оказывается смещенной к положению $\lambda = 5260$ Å, и на фоне ее видна слабая линия $\lambda = 5238$ Å. Все эти элементы структуры полностью поляризованы с электрическим вектором, перпендикулярным к оптической оси кристалла.

Изучение спектров поглощения, в десятки раз более тонких, чем монокристаллы, поликристаллических слоев красной HgJ_2, позволило обнаружить дальнейшие особенности поглощения в более коротковолновой части спектра. В спектрах слоев, кроме структуры, наблюдаемой на монокристаллах, найдена интенсивная линия поглощения, занимающая при $T = 77{,}3°$ K положение $\lambda = 4932$ Å ***; при $T = 4{,}2°$ K она смещается к положению $\lambda = 4886$ Å, и становится заметным край второй ступеньки при $\lambda = 4820$ Å.

Далее, уже в ультрафиолетовой области спектра, в поглощении наиболее тонких поликристаллических слоев наблюдаются две широкие полосы поглощения с максимумами (при $T = 77{,}3°$ K) при $\lambda = 3960$ Å и $\lambda = 3725$ Å, причем последняя полоса более интенсивна. Интересно отметить, что в то время как линии, наблюдаемые вблизи края собственного поглощения, весьма узки и близки к атомным (при $T = 4{,}2°$ K, например, линии в спектре монокристаллов сравнимы с линиями спектра сравнения железа), полосы, наблюдаемые в глубине характеристического поглощения ($\lambda = 3960$ Å и $\lambda = 3725$ Å), имеют совершенно иной характер. Они представляют собой очень широкие ($\sim$100—150 Å, т. е. около 0,1 eV) колоколообразные максимумы ****.

Спектр поглощения кристаллов красной HgJ_2 имеет, таким образом, сложную и разнообразную (линии, полосы, ступеньки сплошного поглощения) структуру, простирающуюся в широкой спектральной области от $\lambda = 5330$ Å до $\lambda = 3725$ Å (при $T = 77{,}3°$ K). Энергетически ширина такой области составляет примерно 1 eV (см. рисунок, *а*).

Согласно работам Дыкмана и Пекара [12], в ионных кристаллах осуществляется возбуждение двух типов экситонов — неполяризующих и поляризующих. При этом возможны случаи, когда энергетически низкие возбужденные состояния являются неполяризующими, а высокие — поляризующими. Оптическое возбуждение неполяризующих экситонов приводит к образованию узких линий, а поляризующих — широких ($\sim$0,1 eV) полос поглощения. Исходя из этих выводов теории, естествен-

---

* За помощь в работе с жидким гелием приносим благодарность заведующему криогенной лабораторией ЛФТИ Н. М. Рейнову.

** Подробные результаты наших исследований спектров поглощения красной HgJ_2 изложены ранее [6]. Поглощение света в кристаллах красной HgJ_2 исследовалось также Никитиным с сотрудниками [9, 10].

*** Судя по спектрам отражения от монокристаллов, поляризована с $E \parallel C$.

**** Подобный вид спектра поглощения, с узкими линиями на краю и широкими полосами в глубине фундаментального поглощения, наблюдался нами также на сверхтонких монокристаллах PbJ_2 [6].

но связать узкие линии в спектре поглощения красной HgJ_2 с возбуждением неполяризующих экситонов в кристаллической решетке HgJ_2. Широкие же полосы следует отнести за счет образования поляризующих экситонов, связанных с энергетически более высокими уровнями возбуждения в кристалле красной HgJ_2.

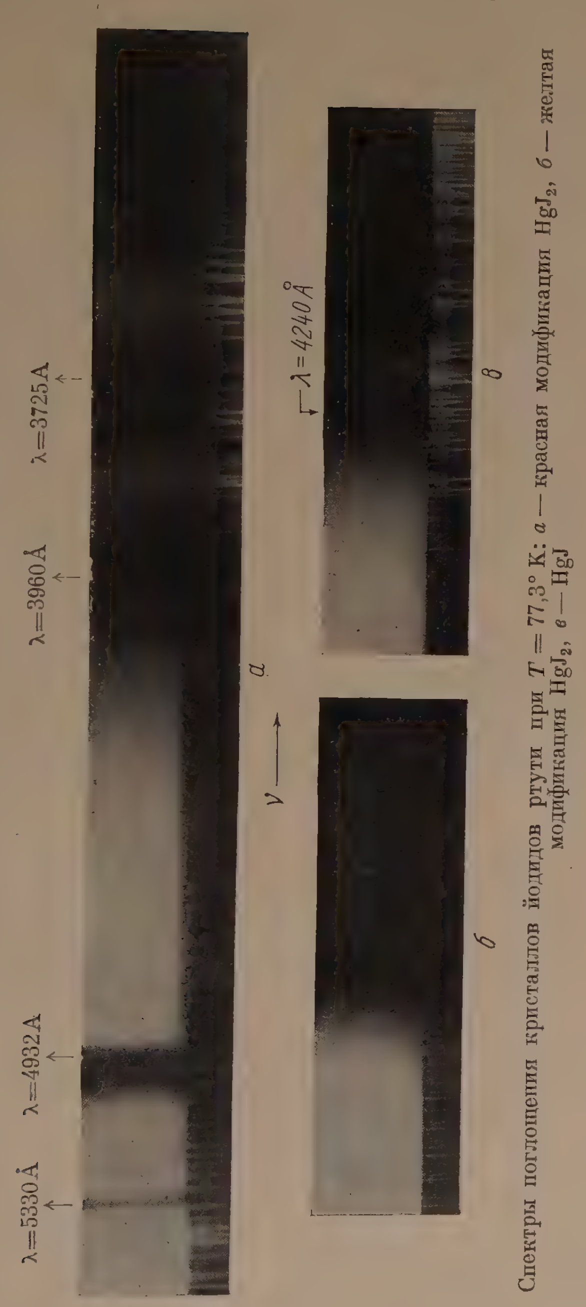
Интерпретация наблюдаемой в спектре красной HgJ_2 структуры как экситонной структуры требует, разумеется, экспериментального доказательства. Действительно, наряду с ионами собственно кристаллической решетки, в поглощении могут принять участие и избыточные сверх стехиометрического соотношения атомы или ионы Hg и J, различного рода дефекты, а также посторонние примеси. При этом, если считать именно эти неправильности ответственными за структуру поглощения, следует предположить их большую, сравнимую с концентрацией атомов собственно решетки, концентрацию, могущую обеспечить громадный ($\sim 10^5$ см$^{-1}$) коэффициент поглощения, наблюдаемый в линиях и полосах структуры. Уже одно это обстоятельство делает маловероятным отнесение структуры за счет неправильностей решетки и во всяком случае отвергает возможную роль посторонних примесей.

Были поставлены специальные опыты по исследованию спектров поглощения кристаллов красной HgJ_2, заведомо содержащих большой избыток Hg. Для этого в качестве исходного материала для получения кристаллов использовалась разложившаяся на HgJ_2 и Hg йодистая ртуть HgJ, а также йодная ртуть HgJ_2 с большой добавкой металлической ртути. Никаких изменений в спектрах этих кристаллов по сравнению с обычными замечено не было. Внедрение же избыточного йода в решетку HgJ_2, как показала работа Чепура [13], приводит к появлению дополнительной полосы поглощения, занимающей при комнатной температуре положение $\lambda = 5900$ Å, т. е. совсем в другой области спектра, чем наблюдаемая нами структура (так, линия $\lambda = 5330$ Å при нагревании кристалла до 20° смещается к $\lambda = 5530$ Å). Таким образом, экспериментально получается, что наблюдаемая структура не относится за счет стехиометрически избыточных атомов и ионов Hg или J.

Сравнение спектров поглощения монокристаллов и поликристаллических слоев показывает, что линии поглощения слоев значительно менее резкие, чем линии монокристаллов, а также иногда несколько отличаются по положению. Это можно объяснить тем, что всякого рода дефекты, замороженные в быстро затвердевшем из расплава слое, искажают и размывают энергетические уровни возбуждения, существующие в правильной решетке HgJ_2; незначительное смещение линий слоев может быть связано также с натяжениями в решетке. Сами же дефекты не проявляются в спектре, во всяком случае при малых толщинах слоев, и не являются, следовательно, причиной существования структуры поглощения. Таким образом, хотя окончательное заключение о принадлежности структуры поглощения экситонам может быть сделано лишь на основании количественных измерений коэффициентов поглощения, вышеприведенные опыты, а также ряд других соображений (см. [6]) свидетельствуют в пользу такого предположения. Наличие дискретной структуры спектра поглощения вероятнее всего связывать с возбуждением экситонов в кристаллической решетке красной модификации HgJ_2.

2. Спектры поглощения кристаллов ромбической HgJ_2, $HgBr_2$ и HgJ

В спектрах поглощения желтой модификации HgJ_2, в отличие от красной формы, не наблюдается никакой дискретной структуры (см. рисунок, *б*). Монокристаллы желтой HgJ_2 (получены сублимацией, $d = 50\ \mu$) имеют лишь нерезкий край поглощения, расположенный в области λ 3990 Å (при $T = 77{,}3°$ K). По мере утоньшения образцов этот размытый край смещается в коротковолновую сторону спектра. У тонких ($d \approx 0{,}1\ \mu$) плав-



Спектры поглощения кристаллов йодидов ртути при $T = 77{,}3°$ K: *а* — красная модификация HgJ_2, *б* — желтая модификация HgJ_2, *в* — HgJ

леных поликристаллических слоев он расположен уже у $\lambda = 3750$ Å. Это говорит о монотонном возрастании коэффициента поглощения с уменьшением длины волны света и об отсутствии какой-либо структуры вблизи края поглощения кристаллов желтой HgJ_2. При переходе желтой формы в красную в спектре поглощения образцов появляется структура. Обратный перевод, например, при нагревании, вновь приводит к ее исчезновению. Кроме желтой HgJ_2, были исследованы спектры поглощения бромной ртути $HgBr_2$. Ромбическая решетка $HgBr_2$ полностью изоморфна с решеткой желтой HgJ_2, и эти два соединения дают широкий непрерывный ряд смешанных кристаллов. Спектр поглощения кристаллов $HgBr_2$ полностью подобен спектру желтой HgJ_2. Он также лишен всякой структуры и имеет лишь размытый край поглощения, смещающийся в коротковолновую область спектра при утоньшении образцов. В спектре монокристаллов $HgBr_2$ (выращены из раствора в ацетоне $d \approx 50\,\mu$) он расположен при $T = 77{,}3°$ K около $\lambda = 3050$ Å, в спектре плавленых поликристаллических слоев ($d \approx 0{,}5\,\mu$) — при $\lambda = 2900$ Å.

Таким образом, результаты исследований спектров поглощения кристаллов двух модификаций HgJ_2 (а также кристаллов $HgBr_2$) говорят о большом влиянии структуры решетки на экситонные уровни кристаллов. Перестройка решетки коренным образом меняет вид спектров поглощения. Если в случае красной модификации HgJ_2 имеется богатая структура в спектре поглощения, то в случае желтой формы HgJ_2 структура в спектре совершенно отсутствует. В данном случае определенный тип решетки является условием самого существования дискретной структуры спектров поглощения кристаллов.

При переходе из одной модификации в другую в кристаллах HgJ_2 сохраняется ионный тип связи, остается характерная для кристаллов HgJ_2 слоистая структура решетки, мало меняются расстояния между частицами, энергия превращения также очень мала. Следовательно, разница в решетках желтой и красной HgJ_2 сводится в основном к разнице в геометрии решеток. Получается, что именно геометрия решеток кристаллов HgJ_2 столь сильно влияет на экситонные уровни этих кристаллов. Возможно, что здесь большую роль играет симметрия решеток (красная тетрагональная форма HgJ_2 относится к среднему, а желтая ромбическая— к низшему типу симметрии). Может быть, существенным является характер первых координационных сфер, окружающих ионы в решетке. Так, в решетке красной HgJ_2 каждый ион Hg находится в центре правильного тетраэдра из четырех ионов J. В кристалле же желтой HgJ_2 ион Hg окружен незакономерно расположенными шестью ионами J.

Возможно, что оба этих элемента структуры — симметрия решеток и координационные сферы — совместно сильно влияют на уровни возбуждения в кристалле. Нами были изучены спектры поглощения кристаллов йодистой ртути HgJ, отличающейся от HgJ_2 иным стехиометрическим соотношением Hg и J. Решетка HgJ является, как и решетка HgJ_2, красной тетрагональной, но координационные сферы в решетке HgJ сложные и неправильные. Изучались спектры поглощения монокристаллов, полученных возгонкой соли, а также плавленых и надымленных поликристаллических слоев. При $T = 77{,}3°$ K в спектрах поглощения монокристаллов ($d \approx 50\,\mu$) наблюдаются около $\lambda = 4350$ Å лишь близко расположенные края поглощения обыкновенного и необыкновенного лучей (небольшой дихроизм). Никакой структуры в спектрах монокристаллов не наблюдается. Однако наблюдения на тонких ($d \approx 0{,}5\mu$) поликристаллических слоях позволили выявить широкую полосу, предшествующую сплошному поглощению (см. рисунок, *в*). Центр полосы расположен у $\lambda = 4240$ Å (при $T = 77{,}3°$ K), ширина составляет 100—150 Å ($\sim 0{,}1$ eV). Вид полосы позволяет отнести ее за счет возбуждения поляризующих экситонов в решетке HgJ. Этот факт говорит о возможности различного влияния структуры решетки на уровни поляризующих и неполяризующих экситонов.

Хотя наши опыты с несомненностью указывают на большое влияние типа решетки на экситонные уровни кристаллов, более определенные выводы о том, какой именно элемент структуры наиболее существенно влияет на уровни экситона, сделать пока трудно. Исследования относятся лишь к одной системе Hg — J, и требуются дальнейшие опыты по изучению спектров поглощения кристаллов как полиморфных, так и изоморфных соединений.

3. Структура спектра поглощения и внутренний фотоэффект в кристаллах двух форм HgJ_2

Исследование двух кристаллических модификаций HgJ_2 позволяет также убедительнее установить связь между явлениями экситонного поглощения света и фотопроводимости. Предположение о большой роли экситонов в явлении внутреннего фотоэффекта основано, как известно, на некоторых особенностях процесса фотопроводимости [14], а также на том факте, что у многих веществ максимум спектральной кривой фоточувствительности расположен у края основного поглощения кристалла, где как раз и обнаруживается линейчатое экситонное поглощение [15]. В работе [15] был также отмечен параллелизм между наличием в кристаллах линейчатого поглощения света и их сильной фоточувствительностью. Сравнение фоточувствительности двух модификаций HgJ_2 поэтому особенно интересно, ибо спектры поглощения модификаций резко отличны один от другого, хотя сравнение относится к различным формам одного и того же вещества. Сильная фоточувствительность красной HgJ_2 неоднократно отмечалась ранее [16 — 18]. Что касается желтой HgJ_2, то наши фоточувствительности измерения [8] показали, что чувствительность ее несравненно меньше красной HgJ_2.

При сопоставлении этих результатов с результатами изучения спектров поглощения кристаллов двух модификаций HgJ_2 естественно отметить следующее: кристаллы красной HgJ_2, имеющие линейчатую экситонную структуру на краю спектра поглощения, обладают большой фоточувствительностью. Кристаллы желтой HgJ_2, лишенные всякой структуры на краю спектра поглощения, нефоточувствительны. Такой параллелизм между наличием линейчатого экситонного поглощения и фотопроводимостью кристаллов двух модификаций одного вещества убедительно свидетельствует о большой роли экситонов в явлении внутреннего фотоэффекта.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Гросс Е. Ф., Каррыев Н. А., ДАН СССР, 84, 471 (1952).
2. Гросс Е. Ф., Захарченя Б. П., ДАН СССР, 90, 745 (1953).
3. Hayashi M., Katsuki K., J. Phys. Soc. Jap., 7, 599 (1952).
4. Nikitine S., Perny G., Sieskind M., C. R., 238, 67 (1954).
5. Гросс Е. Ф., Якобсон М. А., ЖТФ, 25, 364 (1955); ДАН СССР 102, 485 (1955).
6. Гросс Е. Ф., Каплянский А. А., ЖТФ, 25, 2061 (1955).
7. Nikitine S., Perny G., C. R., 240, 64 (1955).
8. Гросс Е. Ф., Каплянский А. А., ЖТФ, 25, 1661 (1955).
9. Nikitine S., Sieskind M., Couture L., Perny G., C. R., 238, 1786 (1954).
10. Nikitine S., Sieskind M., C. R. 240, 1324 (1955).
11. Nikitine S., C. R., 241, 629 (1955).
12. Дыкман И. М., Пекар С. И., ДАН СССР, 83, 825 (1952).
13. Чепур Д. В., Радиотехника и электроника, 2, *2* (1957).
14. Жузе В. П., Рывкин С. М., ДАН СССР, 76, 241 (1951); Изв. АН СССР, Серия физич., 16, 93 (1952).
15. Гросс Е. Ф., Белле М. Л., ЖТФ, 25, 948 (1955).
16. Bergmann L., Hänsler J., ZS. f. Phys., 100, 50 (1936).
17. Пуцейко Е. К., Изв. АН СССР, Серия физич., 16, 34 (1952).
18. Kämpf, Ann. d. Phys., 66, 463 (1921); ZS. f. Phys., 38, 104 (1926).

Материалы V Всесоюзного совещания по применению рентгеновых лучей к исследованию материалов

(Ленинград, 23—29 июня 1955 г.)

(*Окончание, см. № 6 и 7 за 1956 г.*)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Г. И. АКСЕНОВ и В. А. МОЩАНСКИЙ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ВЛИЯНИЯ АНИЗОТРОПИИ КРИСТАЛЛИТОВ НА ФОРМУ ДЕБАЕВСКОГО КОЛЬЦА ОТ НАПРЯЖЕННОГО ОБРАЗЦА

В 1929 г. одним из авторов настоящей статьи [1] был произведен теоретический анализ условий отражения монохроматических рентгеновых лучей от атомных плоскостей в линейно-напряженном поликристаллическом агрегате и было установлено, что упругая деформация должна вызывать на рентгенограммах смещение дебаевских линий.

В 1934 г. указанный выше теоретический анализ был углублен учетом анизотропии упругих свойств кристаллитов и было показано, что дебаевские линии (помимо смещения) должны также несколько размываться [2].

Элементарная формула смещения дебаевских линий, выведенная из уравнения Вульфа—Брэгга, имеет вид:

$$\Delta\theta = -2\frac{d'-d}{d}\operatorname{tg}\frac{\theta}{2},$$

где θ—брэгговский угол скольжения, d, d'—межплоскостное расстояние до и после деформации. Из этого уравнения видно, что величина смещения прямо пропорциональна величине относительной деформации и величине угла скольжения.

Переходя к тензорным понятиям, можно преобразовать эту формулу так, что в ней будет установлена зависимость смещения дебаевских линий от упругих констант данного вещества, от направления, по которому измеряется смещение, от угла падения рентгеновых лучей и некоторых других факторов.

Экспериментальные результаты [2] дали некоторое подтверждение теоретических расчетов, но, как указывает автор цитированной работы, для выяснения полного механизма деформации отдельных кристаллитов образца необходимо решение плоской и объемной задач и проведение систематической экспериментальной проверки теоретических выводов.

Авторы настоящей статьи, используя указанную выше методику, произвели теоретический расчет условий отражения монохроматических рентгеновых лучей с учетом анизотропии упругих свойств кристаллитов для граней (112) и (310) железа и для грани (511) алюминия.

Этот теоретический расчет показал следующее:

а) при деформации растяжения должно происходить смещение дебаевских линий, причем вместо правильной окружности, получаемой в случае ненапряженного образца, должен наблюдаться эллипс с полуосями $a < b$;

б) смещение дебаевских линий при одном и том же напряжении для различных граней различно; так, для грани (511) смещение больше, чем для грани (310); линии грани (112) не смещаются;

в) смещение дебаевских линий возрастает с увеличением напряжения;

г) при упругой деформации должно происходить также размытие дебаевских линий; при этом для всех граней размытие линий больше их смещения;

д) различен и характер самого размытия: для грани (310) сильнее всего линии размываются по диагональным направлениям квадрантов; для грани (112) наибольшее размытие линий происходит по вертикальной оси, а для грани (511) — по горизонтальной оси.

Экспериментальная проверка теоретических расчетов производилась на ионной рентгеновской трубке в специально сконструированной камере для обратной съемки. В камере имеется приспособление, при помощи которого можно получать различной степени чистый изгиб; кассета, изготовленная в виде диска, позволяет получать рентгенограмму всего дебаевского кольца.

Создаваемые напряжения замерялись при помощи датчиков сопротивления, смонтированных на испытуемом образце по схеме мостика Уитстона и предварительно протарированных тензометром в пределах упругости образца.

Для каждой грани снимались следующие рентгенограммы: для ненапряженного состояния три рентгенограммы с двукратным повторением для различных напряжений в пределах упругости, две — за пределами упругости и одна разгрузочная рентгенограмма.

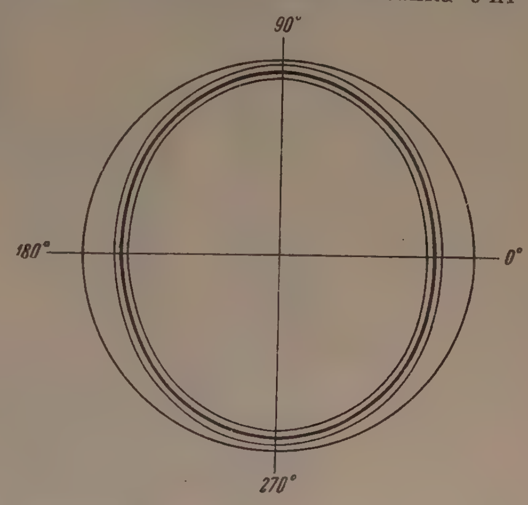


Рис. 1. Смещение дебаевских линий при упругой деформации: окружность — след дебаевской линии до деформации образца; эллипс—после деформации

На основании анализа рентгенограмм получены следующие результаты по смещению дебаевских линий:

а) смещение дебаевских линий при упругой деформации (рис. 1) дает эллипс с полуосями $a < b$;

б) численные значения смещений дебаевских линий (ΔS) при заданных напряжениях (σ) представлены в таблице, из которой заключаем о почти полном совпадении величины смещения с данными теоретического расчета: по теоретическим расчетам, смещение линий при отражении от грани (112) практически не должно иметь места, что было подтверждено промером рентгенограмм от грани (112) как в напряженном, так и в ненапряженном состояниях (последнее дает окружность);

Грань (310); σ=20 кг мм$^{-2}$			Грань (511); σ=10 кг мм$^{-2}$		
Угол, град.	ΔS, мм		Угол, град.	ΔS, мм	
	теорет.	эксперим.		теорет.	эксперим.
0	0,63	0,62	0	0,59	0,67
45	0,59	0,58	45	0,57	0,60
90	0,56	0,49	90	0,53	0,56

в) с увеличением напряжения величина смещения дебаевских линий для граней (310) и (511) возрастает, причем правильная закономерность возрастания смещения нарушается вблизи предела упругости; за пределами упругости смещение линий происходит так, что дебаевское кольцо, эллиптическое в пределах упругости, вырождается в линию, близкую к окружности.

Размытие дебаевских линий исследовалось при помощи микрофотометра Мф-2. Эксперимент показал, что хотя анизотропия размытия и наблюдается, она весьма незначительна; поэтому для всех случаев фотометрирование производилось только по горизонтальной оси.

На рис. 2—4 представлены результаты фотометрирования рентгенограмм при отражении от граней (112), (310) и (511) для образцов в нена-

пряженном и напряженном состояниях; при этом расстояния между компонентами дублета остаются все время постоянными.

С увеличением напряжения пики снижаются, а седловина между пиками поднимается, что указывает на постепенное возрастание размытия дебаевских линий; при этом следует отметить, что размытие линий начи-

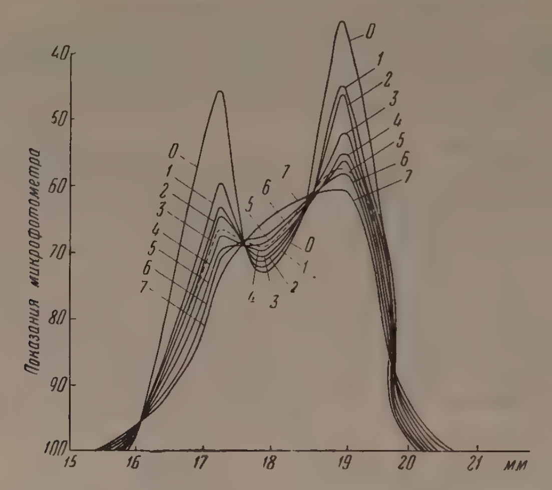


Рис. 2. Результаты фотометрирования рентгенограмм от грани (112) образца стали 60 С2 при нагрузках (σ, кг мм$^{-2}$) : *0*—0, *1*—10, *2*—20, *3*—30, *4*—40, *5*—50, *6*—60, *7*—70. Предел упругости $\sigma_S \approx 40$ кг мм$^{-2}$. Пунктирная линия — график разгрузочной рентгенограммы

нается еще при упругой деформации, что соответствует теоретическим расчетам, и для некоторых граней может быть очень большим, вплоть до полного размытия дублета. Так, для граней (310) и (112) размытие линий та-

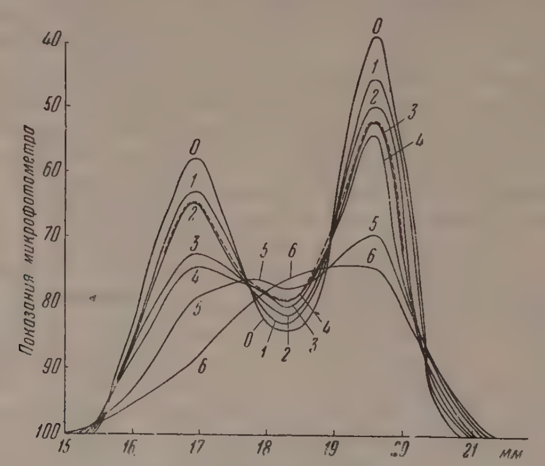


Рис. 3. Результаты фотометрирования рентгенограммы от грани (310) образца стали 60 С2 при нагрузках (σ, кг мм$^{-2}$): *0*—0, *1*—10, *2*—20, *3*—30, *4*—40, *5*—50, *6*—60. $\sigma_S \approx 40$ кг мм$^{-2}$. Пунктирная линия— график разгрузочной рентгенограммы

ково, что дублет, еще различимый вблизи пределов упругости, полностью размывается за пределами упругости. Грань (511) дает слабое размытие, и дублет сохраняется и за пределами упругости.

Фотометрирование разгрузочных рентгенограмм образцов, с которых снято внешнее напряжение после того, как был перейден предел упругости, показывает (пунктирная кривая на рисунках), что размытие линий уменьшается, но полностью не снимается. Дублет от граней (310) и (112), полностью размытый за пределами упругости, на разгрузочной рентгенограмме вновь появляется. Ширина линии получается несколько больше, чем в исходном состоянии. Это свидетельствует о существовании остаточных деформаций после перехода за предел упругости.

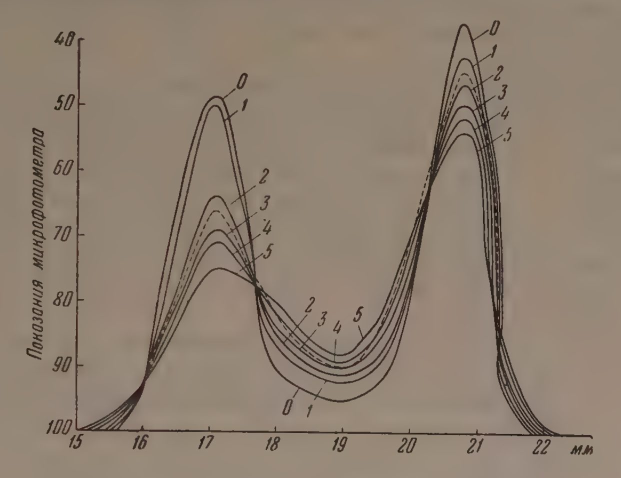


Рис. 4. Результаты фотометрирования рентгенограммы от грани (511) образца дуралюминия при нагрузках (σ, кг мм$^{-2}$): *0*—0, *1*—5, *2*—10, *3*—15, *4*—20, *5*—30. $\sigma_S = 18 \div 20$ кг мм$^{-2}$. Пунктирная линия — график разгрузочной рентгенограммы

Выводы

1. То обстоятельство, что теоретический анализ условий отражения монохроматических рентгеновых лучей от атомных плоскостей в линейно-напряженном поликристаллическом агрегате с учетом анизотропии кристаллитов почти полностью совпадает с экспериментальным исследованием, с достаточной ясностью убеждает нас в том, что анизотропия кристаллитов несомненно оказывает влияние на поведение поликристаллического вещества при упругих деформациях.

В пределах упругости поле напряженности поликристалла неоднородно. Силовое поле испытывает разрыв непрерывности при переходе от одного кристаллита к другому, если кристаллографические ориентации их различны. В силу этого наблюдается изменение формы дебаевского кольца напряженных образцов.

2. Не наблюдается полное совпадение теоретических расчетов с экспериментом, ибо при теоретических расчетах во внимание принимались свободные анизотропные деформации кристаллитов без учета взаимодействия контактирующих кристаллитов между собой; не учитывалось и влияние межкристаллического вещества; между тем, эти обстоятельства нельзя игнорировать, так как кристаллиты, находясь в тесном контакте друг с другом, не могут не влиять на характер деформаций как отдельных кристаллитов, так и всего поликристалла.

3. Китайгородский [3], Ровинский [4] и др. полагают, что рентгенографическим критерием наличия напряжений I рода является сме-

щение линий на рентгенограммах, а основным критерием для суждения о напряжениях II рода, возникающих за пределами упругости, является размытие линий.

Теоретический расчет, подтверждаемый экспериментом, показывает другое: размытие линий начинается еще в области упругой деформации далеко до предела упругости. Это обстоятельство позволяет нам не согласиться с выбранным упомянутыми выше авторами критерием наличия напряжений I и II рода.

В пределах упругости размытие линий при разгрузке образца полностью снимается, что доказывается видом повторных рентгенограмм.

Разгрузочная рентгенограмма образца, деформированного нагрузкой выше предела упругости, характеризуется остаточной размытостью. Это свидетельствует о сохранении в поликристалле остаточных деформаций.

4. Измерение напряжений рентгенографическим методом может дать наиболее правильный результат только в том случае, если выбрана такая грань и такой азимут на дебаевском кольце, при которых смещение линий будет наибольшим.

5. Модуль упругости, определенный рентгеновским методом, отличен от модуля упругости, определенного механическим методом. Оба модуля отличаются один от другого не только своим численным значением, но также и тем, что механический модуль упругости изотропен, тогда как рентгеновский модуль упругости обладает анизотропностью.

6. За пределами упругости механическое взаимодействие отдельных кристаллитов становится столь значительным, а деформация кристаллитов достигает таких размеров, что наступает полное усреднение индивидуальных анизотропных свойств кристаллитов, вследствие чего поликристаллическое тело начинает вести себя как изотропное.

Кафедра металловедения
Горьковского политехнического
института им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Аксенов Г. И., ЖТФ, 6, 3 (1929).
2. Аксенов Г. И., ЖЭТФ, 4, 627 (1934).
3. Китайгородский А. И., Рентгеноструктурный анализ, стр. 596.—ГТТИ, М.— Л., 1950.
4. Ровинский В. М., ЖТФ, 18, 1273 (1948).

Материалы I Совещания по сегнетоэлектричеству

(Ленинград, 19—24 июня 1956 г.)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXI, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Г. А. СМОЛЕНСКИЙ

КРАТКИЙ ОБЗОР НЕКОТОРЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ЗА ПОСЛЕДНИЕ ГОДЫ

Проблема сегнетоэлектричества — одна из важных проблем физики твердого тела. Изучение сегнетоэлектрических явлений дает непосредственные сведения о природе кристаллов. Вместе с тем это изучение представляет и вполне самостоятельный интерес ввиду непрерывно возрастающего применения сегнетоэлектрических материалов в ряде отраслей техники.

Главной отличительной особенностью сегнетоэлектриков является наличие фазового перехода первого или второго рода из неупорядоченного в упорядоченное, поляризованное состояние.

В результате возникновения спонтанной поляризации сегнетоэлектрики обладают более или менее выраженными аномалиями электрических и других свойств по сравнению с обычными ионными кристаллами. В них при температурах ниже точки фазового перехода возникают спонтанные деформации и понижается симметрия решетки.

Возникновение спонтанной поляризации объяснимо в рамках классического электростатического взаимодействия, так как внутреннее поле определяется взаимодействием диполей, обусловленных смещением ионов. Конечно, существенную роль играют не только силы дальнодействия, т. е. дипольные силы, но и силы близкодействия. Спонтанная поляризация возникает только в том случае, если упругая составляющая возвращающей силы, возникающей при смещении ионов, меньше дипольных сил.

В отличие от сегнетоэлектриков, в которых ионы одного сорта при температуре ниже температуры фазового перехода смещаются в пределах домена в одном направлении, в антисегнетоэлектриках ионы смещаются антипараллельно, и спонтанная поляризация в таких кристаллах равна нулю. Сегнето- и антисегнетоэлектрики являются как бы электрическими аналогами соответственно ферро- и антиферромагнетиков. В зависимости от внешних условий (температуры, давления, электрического поля) в некоторых кристаллах ионы одного сорта могут смещаться как параллельно, так и антипараллельно друг к другу. Такие кристаллы целесообразно классифицировать не как сегнетоэлектрики или антисегнетоэлектрики, а указывать, что в данных условиях они находятся в сегнетоэлектрическом или антисегнетоэлектрическом состоянии.

Все известные сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики можно разбить на две основные группы: 1) сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, содержащие водород (сегнетова соль, фосфаты и арсенаты калия и другие) и 2) сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, не содержащие водорода (титанат бария, титанат свинца, ниобат калия и другие). Структура и свойства сегнето- и антисегнетоэлектриков этих групп значительно отличаются друг от друга. Для всех сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков второй группы характерно октаэдрическое окружение ионами кислорода меньшего по размерам катиона, поэтому в дальнейшем мы будем их называть сегнетоэлектриками и антисегнетоэлектриками кислородно-октаэдрического типа.

Основы физики сегнетоэлектрических явлений были разработаны Курчатовым в конце 30-х и начале 40-х годов при изучении им и его сотруд-

никами сегнетовой соли и ее изоморфных кристаллов [1]. Тогда Курчатовым была высказана идея, что возникновение спонтанной поляризации вполне объяснимо в рамках классического электростатического взаимодействия. Сегнетоактивным ионом, т. е. ионом, обусловливающим возникновение спонтанной поляризации в сегнетовой соли, арсенатах и фосфатах калия и других кристаллах, содержащих водород, является, по-видимому, протон. Однако определить местоположение протона в сложной структуре этих кристаллов трудно. Кроме того, сегнетова соль отличается хрупкостью и при сравнительно невысоких температурах разлагается. В арсенатах и фосфатах калия спонтанная поляризация возникает при низких температурах. Перечисленные обстоятельства препятствовали успешному развитию исследований сегнетоэлектриков и ограничивали область их практического применения.

Открытие Вулом и Гольдман [2] нового сегнетоэлектрика — титаната бария, кристаллизующегося в простой решетке типа перовскита, имеющего достаточно высокую точку Кюри (120°) и отличающегося хорошей механической прочностью и термической стойкостью, сыграло важную роль в развитии представления о сегнетоэлектрических явлениях и послужило началом многих работ по исследованию сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа и созданию новой группы материалов.

Основные свойства поликристаллического титаната бария были впервые подробно исследованы Вулом и его сотрудниками. Результаты этих исследований освещены в статьях Вула [3] и Ржанова [4]. В этих статьях описаны только первые работы по монокристаллам титаната бария.

I. Новые данные по исследованию монокристаллов титаната бария

Монокристаллы титаната бария стали изучаться позднее, чем поликристаллические образцы. Исследовние монокристаллов представляет значительный интерес, поскольку при этом имеется возможность изучения свойств в наиболее чистом виде, что весьма важно для разработки теории сегнетоэлектриков, кроме того, в этом случае можно непосредственно видеть доменную структуру.

Получение монокристаллов титаната бария и других сегнетоэлектриков представляет не только научный, но и большой практический интерес. Монокристаллы титаната бария начинают применяться в счетно-решающих устройствах.

Вначале не удавалось вырастить монокристаллы с длиной ребра более нескольких миллиметров, но позднее были получены большие монокристаллы с длиной ребра в несколько сантиметров.

В настоящее время для выращивания монокристаллов титаната бария используются три основных метода:

1) выращивание монокристаллов из расплава титаната бария [5];

2) выращивание титаната бария из раствора образующих его компонентов в расплавленном хлористом барии (метод Блаттнера [6]);

3) выращивание из раствора титаната бария в расплавленном фтористом калии (метод Ремейка [7]).

П е р в ы й м е т о д заключается в непосредственной кристаллизации титаната бария из расплава. Титанат бария с добавкой 1—2% углекислого стронция в платиновом тигле нагревается в инертной атмосфере азота до температуры плавления титаната бария ($>1600°$) и затем медленно охлаждается.

При охлаждении происходит кристаллизация титаната бария. Существенное значение на процесс кристаллизации оказывает градиент температур в печи. При 1300° азот заменяется кислородом. Таким методом получены монокристаллы размером до нескольких сантиметров.

В т о р о й м е т о д не требует столь высоких температур. Он заклю-

ается в том, что тонко измельченная смесь хлористого бария, углекис- ого бария и двуокиси титана в корундовом тигле нагревается до темпе- атур 1150 ÷ 1300°. При 962° плавится хлористый барий, затем начи- ается растворение углекислого бария и двуокиси титана и взаимодей- твие между ними. При максимальной температуре дается выдержка, что- ы растворение прошло до конца, и затем начинается медленное охлажде- ие. При понижении температуры растворимость понижается и начи- ается выпадение титаната бария из раствора — рост монокристаллов.

Различные исследователи рекомендуют различное соотношение между лористым барием, углекислым барием и двуокисью титана. Лучшие ре- ультаты получаются, если углекислого бария берется несколько больше, ем нужно для образования титаната бария. Обычно между исходными атериалами выдерживается следующее соотношение в молях:

$$BaCl_2 : BaCO_3 : TiO_2 = (1 \div 3{,}3) : (1{,}4 \div 1{,}5) : 1.$$

Таким методом могут быть получены тонкие пластинчатые монокристал- ы размером до нескольких сантиметров.

В т р е т ь е м м е т о д е смесь из тонко измельченного, химически истого титаната бария (30%) и химически чистого безводного фтористого алия (70%) с добавкой окиси железа (0,2%) нагревается в закрытом латиновом тигле до 1150 ÷ 1200° с выдержкой при этой температуре течение нескольких часов. Для улучшения электрических свойств кри- таллов добавляется окись железа.

После выдержки при максимальной температуре тигель охлаждается о скоростью 30 ÷ 70° в час. При 850° излишек расплава может быть ылит. Монокристаллы остаются в тигле. Этим методом можно получить ластинчатые тонкие монокристаллы размером до 1—2 см с доменами, которых спонтанная поляризация направлена перпендикулярно к плос- кости пластинки, что необходимо для получения прямоугольной петли истерезиса.

Определить малые смещения ионов δz в титанате бария в сегнетоэлект- ической области весьма трудно. При помощи нейтронографического ме- ода исследования это удалось сделать более точно, чем рентгенографиче- ким методом. В табл. 1 приводятся данные различных авторов [8].

Таблица 1

Результаты исследования смещения ионов (δz, Å) в титанате бария рентгенографическим и нейтронографическим методами

Ионы*	Рентгенографическое исследование			Нейтронографическое исследование Фразера и др.
	Кенцига	Эванса I	Эванса II	
O_I	—0,13	—0,10	—0,02	—0,04
Ti	+0,06	+0,05	+0,14	+0,12
Ba	0	0	+0,08	+0,06

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и спон- танной поляризации однодоменных монокристаллов титаната бария была исследована Мерцем [9]. Однако первые полученные им так называемые однодоменные кристаллы имели, по-видимому, антипараллельные доме- ны. Позднее им были получены и измерены более качественные монокри- сталлы, отличающиеся большей спонтанной поляризацией ($26 \cdot 10^{-6}$ С см$^{-2}$ при комнатной температуре), меньшей диэлектрической проницаемостью

* z O_{II} предполагается равным $\frac{1}{2}c$ (a=3,986, c=4,026 Å). Обозначение ионов кисло- рода производится обычным способом.

вдоль сегнетоэлектрической оси ($\varepsilon_c = 160$) и прямоугольной петлей гистерезиса [10].

Коэрцитивная сила сегнетоэлектриков в значительной мере зависит от качества образцов. Не удивительно поэтому, что данные различных исследователей расходятся [11, 12]. «Однодоменные» монокристаллы Мерца характеризуются наименьшей коэрцитивной силой. При уменьшении температуры коэрцитивная сила растет с 250 V см$^{-1}$ при 180° K до 10 000 V см$^{-1}$ при 4,2° K [11].

Выше указывалось, что спонтанная поляризация сопровождается спонтанной деформацией. Мерц показал [9], что относительные изменения постоянных решетки в тетрагональной фазе примерно пропорциональны квадрату спонтанной поляризации. В свою очередь двойное лучепреломление оказывается пропорциональным деформациям.

Пьезоэффект малых монокристаллов титаната бария в тетрагональной области был детально изучен Каспари и Мерцем [13—15]. Пьезомодуль d_{31} при различных температурах определялся по деформации кристалла при наложении постоянного поля. Для того чтобы исключить деформации, обусловленные перераспределением доменов, кристаллы предварительно поляризовались высоким напряжением (10 000 V см$^{-1}$) в течение двух дней. Среднее значение d_{31} для шести кристаллов равнялось при комнатной температуре $-1{,}1 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSE.

Интересные результаты были получены этими авторами при изучении температурной зависимости резонансной частоты f_r и антирезонансной частоты f_a предварительно поляризованных кристаллов. Оказалось, что в кристаллах с большими внутренними напряжениями (плохие кристаллы) резонансная частота f_r имеет минимум при температуре, которая на несколько градусов ниже температуры перехода, определенной по максимуму ε; разность же частот $\Delta f = f_a - f_r$ при этой температуре достигает максимальной величины. В таких монокристаллах наблюдается незначительный пьезоэффект выше точки Кюри. В однодоменных кристаллах с минимальными внутренними напряжениями, в которых отсутствуют домены, перпендикулярные к толщине кристаллической пластины (хорошие кристаллы), резонансная частота быстро падает вблизи точки Кюри и больше не возрастает. Пьезоэффект выше точки Кюри в этих кристаллах не наблюдается.

Оптические наблюдения показывают, что большинство предварительно поляризованных кристаллов при нагревании разбиваются на домены несколько ниже точки Кюри. Минимум резонансной частоты f_r и максимум разности частот $\Delta f = f_a - f_r$ наблюдается при тех температурах, при которых кристалл из однодоменного превращается в многодоменный. В плохих кристаллах такое разбиение на домены происходит при более низких температурах. Можно предполагать, что в плохих кристаллах благодаря внутренним напряжениям различные участки кристалла становятся кубическими при различных температурах, в результате чего переход совершается в некотором интервале температур.

Минимум резонансной частоты вблизи точки Кюри авторы справедливо объясняют тем, что в области фазового перехода модули упругости малы.

Пьезомодуль d_{33} по абсолютной величине в 2,3 раза больше, чем d_{31}.

Бондом, Мэзоном и Мак-Скиминым [16] были определены динамическим методом при комнатных температурах упругие и пьезоэлектрические постоянные больших монокристаллов титаната бария с длиной ребра ~1 см. В этом случае величины пьезомодулей оказались значительно больше, чем у Каспари и Мерца: $d_{31} = -3{,}1 \cdot 10^{-6}$ и $d_{33} = 9{,}5 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSE. Коэффициент электромеханической связи монокристалла ($K = 0{,}675$) значительно больше коэффициента связи поляризованных поликристаллических образцов.

Авторы определили также упругие постоянные монокристалла титаната бария (при постоянной электрической индукции):

$$c_{11}^{D} = 2{,}06 \cdot 10^{12} \text{ дин см}^{-2},$$

$$c_{12}^{D} = 1{,}40 \cdot 10^{12} \text{ дин см}^{-2},$$

$$c_{44}^{D} = 1{,}26 \cdot 10^{12} \text{ дин см}^{-2}.$$

Аномалия теплоемкости монокристалла титаната бария вблизи точки Кюри была исследована Блаттнером и Мерцем [17]. Зависимость теплоемкости титаната бария от температуры имеет довольно пологий максимум в отличие от KH_2PO_4, где эта зависимость имеет вид острого пика [18]. Скрытая теплота, подсчитанная по скачку теплоемкости, оказывается небольшой:

$$Q = \int \Delta C dT = 47 \text{ кал моль}^{-1}.$$

Зависимость точки Кюри монокристалла титаната бария от давления была изучена Мерцем [19]. При увеличении давления (до 2500 ат) точка фазового перехода смещается по линейному закону в область более низких температур ($\Delta t/\Delta p = -5{,}74 \cdot 10^{-9}$ град бар$^{-1}$).

После опубликования работ Мегоу [20] по изучению температурной зависимости параметров решетки титаната бария многие исследователи считали, что при 120° имеет место фазовый переход II рода. Однако впоследствии были обнаружены скачкообразные изменения двойного лучепреломления [21] и спонтанной поляризации [10], а также температурный гистерезис некоторых свойств титаната бария в точке перехода при 120° [22, 23], что характерно для фазового перехода I рода. По-видимому, в титанате бария при 120° имеет место фазовый переход I рода, близкий к критической точке Кюри. Эту точку зрения впервые высказал Рой [23].

Изучению изменения доменной структуры монокристаллов титаната бария под действием электрического поля посвящены работы Мерца [24] и Литтл [25]. Исследуя процесс изменения направления спонтанной поляризации в монокристаллах под действием внешнего поля, Мерц пришел к выводу, что этот процесс происходит в две стадии: вначале зарождаются ядра новых доменов с полярной осью, направленной по полю, а затем эти новые домены прорастают через кристалл. В отличие от ферромагнетиков, здесь не наблюдается бокового движения доменных границ. Отсутствие бокового движения границ Мерц объяснил тем, что удельная энергия границы сравнительно велика (по его подсчетам ~ 7 эрг см$^{-2}$), а толщина границы мала, поэтому перемещение границы даже на небольшие расстояния требует значительной затраты энергии. Прорастание доменов в направлении поля происходит со средней скоростью порядка $0{,}5 \cdot 10^4$ см сек$^{-1}$ при $E = 14\,000$ V см$^{-1}$. Скорость прорастания увеличивается с повышением температуры и напряженности поля.

Оптическое изучение процессов изменения доменной структуры под действием электрического поля было проведено Литтл [25]. Она показала, что в однодоменном монокристалле под действием поля, направленного перпендикулярно к полярной оси, появляются домены с полярной осью, направленной по полю. Критическое поле для образования этих доменов равно 2,4 kV см$^{-1}$ и уменьшается при приближении к точке Кюри. Литтл обнаружила, что при низких частотах 90°-ные границы осциллируют под действием даже слабого переменного поля. В отличие от Мерца [24], Литтл наблюдала боковое движение 180°-ных границ, которое объяснила последовательной переориентацией дипольных моментов пограничных элементарных ячеек. Однако боковое движение доменных границ происходит медленнее, чем прорастание доменов. Литтл так-

же исследовала некоторые закономерности перераспределения 90°- и 180°-ных доменных границ, которое происходит под действием электрического поля.

В настоящем обзоре не рассмотрены результаты работ по выращиванию монокристаллов титаната бария и других сегнетоэлектриков и исследованию их свойств. Эти работы, выполненные в Институте кристаллографии АН СССР и в Ростовском государственном университете, доложены на Совещании отдельно.

II. Краткий обзор микроскопических теорий сегнетоэлектрических явлений

Одновременно с накоплением экспериментальных данных о сегнетоэлектриках разрабатывалась теория сегнетоэлектрических явлений.

Термодинамическая теория сегнетоэлектрических явлений на основе общей теории фазовых переходов Ландау была в значительной мере разработана Гинзбургом [26]. В дальнейшем термодинамическая теория для однодоменных монокристаллов, имеющих выше точки Кюри кубическую симметрию, была развита Девонширом [27], Широбоковым и Холоденко [28, 29], Киттелем [30], Смоленским, Пасынковым и Козловским [31, 32].

Последние годы разрабатывалась не только термодинамическая теория, но и микроскопические теории сегнетоэлектрических явлений.

Для объяснения свойств титаната бария было предложено несколько молекулярных теорий, из которых наибольшего внимания заслуживают: теория, использующая модель локальных минимумов; теория, использующая модель ангармонических осцилляторов, и так называемая электронная теория *.

Мэзон и Маттиас [33] исходили из предположения, что ион титана имеет в пределах элементарной ячейки шесть положений равновесия, соответствующих локальным минимумам потенциальной энергии. Авторы полагают, что вследствие того, что связь титан—кислород частично гомеополярна, равновесное положение иона титана находится не в центре октаэдра, а несколько ближе к одному из ионов кислорода. В результате теплового движения ионы титана перескакивают из одного равновесного положения в другое. При достаточно высокой температуре ($T > \theta$) тепловое движение обусловливает совпадение среднего положения иона титана с центром октаэдра. При $T < \theta$ энергия теплового движения оказывается для этого недостаточной, и ион титана смещается к одному из ионов кислорода.

Дипольная поляризация P_d, обусловленная несимметричным распределением ионов по потенциальным ямам, по Мэзону и Маттиасу, имеет следующий вид:

$$P_d = N\mu \frac{\operatorname{sh}(\mu F/kT)}{2 + \operatorname{ch}(\mu F/kT)}, \qquad (1)$$

где F — напряженность эффективного поля, N — число элементарных ячеек на единицу объема и μ — дипольный момент элементарной ячейки. При этом предполагается, что напряженность эффективного поля определяется следующим образом:

$$F = E + \beta P = \frac{E + \beta P_d}{1 - \beta\gamma}, \qquad (2)$$

где F — напряженность среднего макроскопического поля, β — коэффициент Лоренца и γ — поляризуемость, обусловленная всеми механизма-

* В настоящем обзоре не рассмотрены работы В. Х. Козловского по молекулярной динамической теории сегнетоэлектриков, так как они доложены на Совещании автором.

ми, за исключением механизма перемещений ионов титана. Коэффициент Лоренца Мэзоном и Маттиасом не вычисляется, а находится из опытных данных. Таким образом, эта теория является полуэмпирической.

Затем авторы рассчитывают положение точки Кюри, диэлектрическую проницаемость выше и ниже точки Кюри, частоту релаксации, коэрцитивную силу и величину скачка теплоемкости.

По Мэзону и Маттиасу, диэлектрическая проницаемость в слабом поле выше точки Кюри определяется следующим образом:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{4\pi}{\beta(1-\beta\gamma)} \cdot \frac{\theta'}{T-\theta'}, \tag{3}$$

где ε_0 — диэлектрическая проницаемость при низких температурах.

Однако измерения Робертса [34] и других исследователей показали, что зависимость диэлектрической проницаемости от температуры вблизи точки Кюри выражается формулой без постоянного члена:

$$\varepsilon = \frac{C_W}{T-\theta'}. \tag{4}$$

В выражениях (3) и (4) величина θ' всегда меньше температуры перехода θ как для титаната бария, так и для других сегнетоэлектриков. Аналогичное соотношение наблюдается и в ферромагнетиках.

Максимальная спонтанная поляризация при низких температурах определяется следующим выражением:

$$\frac{P_0^2}{Nk\theta'} = \frac{3}{\beta(1-\beta\gamma)}. \tag{5}$$

Величину $\beta(1-\beta\gamma)$ можно определить, используя различные опытные данные. Из температурной зависимости диэлектрической проницаемости при $T > \theta'$ имеем $\theta' = 380°$ K и $C_W = (1{,}5 \cdot 10^5)°$ K. Тогда из (3) и (4) находим:

$$\beta(1-\beta\gamma) = 0{,}032.$$

Если принять $P_0 = 26 \cdot 10^{-6}$ C см$^{-2}$, $N = 1{,}56 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$ и $\theta' = 380°$ K, то из (5) определяем:

$$\beta(1-\beta\gamma) = 0{,}39.$$

Эта величина больше предыдущей в 12 раз, что не может быть результатом экспериментальных ошибок. Впервые подобный расчет произвел Джейнс [35], однако он использовал неправильные значения для спонтанной поляризации.

Другая трудность, которую испытывает эта теория, касается изменения энтропии при переходе через точку Кюри [35]. Действительно, при $T > \theta$ ион титана может занимать шесть положений в элементарной ячейке, а при температуре на несколько градусов ниже точки Кюри ион титана будет занимать одно положение. Таким образом, энтропия изменяется при переходе через точку Кюри на $k \ln 6 = 1{,}79\, k$ (на элементарную ячейку). Эта величина больше экспериментальной в 90 раз. Впервые на аномально большую теплоемкость в точке перехода было обращено внимание в работе [31].

Позднее Мэзон [36] сделал некоторые уточнения при обработке рассматриваемой модели. Однако и в этом случае Мэзон неправильно вычислял эффективные поля, действующие на ионы.

Мэзон и Маттиас, полагая, что кристалл является частично гомеополярным, использовали вместе с тем при расчетах значения зарядов для типично ионного кристалла. Кроме того, применяемая авторами матема-

тическая обработка модели является законной только в том случае, когда $U_0 \gg F\mu$ и $U_0 \gg kT$, где U_0— высота потенциального барьера между локальными минимумами. В действительности $U_0 \approx F\mu$, и, следовательно, приближение, сделанное Мэзоном и Маттиасом, является грубым. При $T < \theta$ происходит смещение всех ионов, что также не учтено в работе [33].

Дальнейшее развитие эта модель получила в обстоятельных работах Богданова [37], Глаубермана и Лубченко [38], лишенных ряда указанных выше недостатков. Однако, как следует из сказанного, а также из результатов исследования, выполненного Смоленским и Пасынковым [31], модель глубоких потенциальных минимумов не может быть использована для объяснения свойств титаната бария. Следует указать, что если бы ион титана имел несколько потенциальных минимумов в элементарной ячейке, то в несегнетоэлектрической области должна иметь место релаксационная диэлектрическая поляризация. При исследовании монокристаллов титаната бария в широком интервале температур и большом диапазоне частот при $T > \theta$ никаких релаксационных процессов не наблюдается.

Смоленский и Пасынков [31] рассмотрели модель локальных минимумов в общем виде (для любого числа локальных минимумов в элементарной ячейке). При этом они предположили, что при низкотемпературных переходах число локальных минимумов в элементарной ячейке не изменяется. Вначале авторы вычислили эффективные поля, используя метод структурных коэффициентов внутреннего поля Сканави. После этого они нашли составляющие поляризации по осям, вдоль которых могут перескакивать ионы. В результате была получена система уравнений, которая исследовалась в отсутствие внешнего поля для неортогональных и ортогональных осей. В первом случае было получено, что в таких кристаллах (неортогональные оси) может существовать только одна единственная точка Кюри. Второй случай представляет наибольший интерес. В итоге рассмотрения этого случая авторы пришли к выводу о невозможности использования для объяснения свойств титаната бария модели локальных минимумов, имеющих вид достаточно глубоких потенциальных ям с крутыми стенками. Об этом свидетельствует, согласно расчетам, отсутствие нелинейных эффектов в окрестностях точки Кюри, обращение теплоемкости при $T = 0$ в бесконечность, слишком резкое уменьшение диэлектрической проницаемости за точкой Кюри и отсутствие низкотемпературных фазовых переходов.

В других работах сегнетоэлектрические свойства титаната бария объясняются, исходя из предположения о необходимости учета ангармонической части энергии колебаний ионов титана. Впервые модель ангармонических осцилляторов была предложена Гинзбургом [26] и Девонширом [27] независимо друг от друга. Благодаря расчетам, выполненным Слетером [39], эта модель разработана значительно лучше первой. В этих работах предполагается, что центральные ионы, находящиеся в кислородных октаэдрах, совершают ангармонические колебания. Потенциальная энергия иона титана U в отсутствие поля записывается в форме:

$$U = c(x^2 + y^2 + z^2) + b_1(x^4 + y^4 + z^4) + 2b_2(x^2y^2 + x^2z^2 + y^2z^2), \qquad (6)$$

где x, y, z — координаты иона (отсчет ведется от положения равновесия), c — коэффициент упругой связи, b_1 и b_2 — коэффициенты ангармоничности.

Мгновенные положения точечных диполей, возникающих при смещении ионов титана относительно центра ячейки, считаются независимыми друг от друга. Взаимодействие диполей учитывается введением усредненного поля, определяемого действием всех остальных диполей на данный диполь. Для этого в выражение для потенциальной энергии вводится

член — $e\mathbf{Fr}$, где e — заряд центрального иона, $\mathbf{F}$ — эффективное поле, действующее на ион, $\mathbf{r}$ — радиус-вектор, соединяющий центр симметрии ячейки с ионом. Таким образом, рассматриваются ангармонические колебания ионов относительно центров, положение которых в элементарной ячейке зависит от величины эффективного поля.

Для решения задачи Слетер находит свободную энергию, представленную в виде степенного ряда по компонентам эффективного поля $\mathbf{F}$ [39]. При этом автор вводит статистический интеграл системы, в котором подынтегральное выражение разлагается в ряд по ангармоническим составляющим энергии иона. Отсюда определяется выражение для энтропии, поляризации, спонтанной поляризации и поляризуемости ионного смещения. Из этих расчетов следует, что поляризуемость ионного смещения при $T > \theta$ уменьшается с повышением температуры.

На основе модели ангармонических осцилляторов Слетер определил ряд величин для титанатов бария. Он пришел к выводу, что внутреннее поле, действующее на ионы титана, значительно больше обычного лоренцова поля $\frac{4\pi}{3}P$ главным образом за счет действия на ионы титана ионов кислорода типа O_I, расположенных на одной оси Z с ионами титана. Необходимо отметить, что этот весьма интересный вывод был сделан значительно раньше в работе Сканави [40]. Вклад ионов титана в полную поляризацию составляет, согласно расчету Слетера, 37% (31% за счет ионного смещения и 6% за счет электронной поляризации), а вклад ионов кислорода типа O_I достигает 59%. При смещении ионы титана поляризуют ионы кислорода типа O_I, последние же, в свою очередь, воздействуют на ионы титана; образуются цепочки диполей, направленных в одну и ту же сторону, что приводит к спонтанной поляризации ниже точки Кюри.

Удовлетворительный порядок коэффициента упругой связи ($C \approx \approx 1{,}2 \cdot 10^5$ эрг см$^{-2}$) получается, если положить, что эффективный заряд иона титана равняется заряду электрона. Таким образом Слетер приходит к выводу, что титанат бария не является типично ионным кристаллом.

Однако эта модель дает «сглаженный» фазовый переход II рода. Для увеличения скорости роста спонтанной поляризации ниже точки Кюри в выражении для свободной энергии в [27] добавляются члены, пропорциональные четвертой степени поляризации и учитывающие электрострикционную часть термодинамического потенциала. Этим несколько произвольным путем Девоншир пытался добиться лучшего согласия с опытом. Однако автор неправильно определил эффективные поля, действующие на ионы в решетке, поэтому выполненные им расчеты нельзя принимать во внимание.

Математическая обработка модели ангармонических осцилляторов выполнена Слетером с рядом существенных приближений и допущений и, в частности, без учета деформаций и пьезоэффекта.

Джейнс [35] считает, что возможность возникновения сегнетоэлектричества по расчетам Слетера достигается слишком «легко», а величина поляризуемости ионного смещения, отнесенная к иону титана, аномально низка. Это утверждение Джейнс основывает на работе Девоншира [27], который, следуя Борну, оценил возвращающую силу, действующую на ион титана: $f = -94 \cdot 10^5 \cdot z$, где z — смещение иона в сантиметрах. Это позволяет подсчитать поляризуемость ионного смещения. Она оказывается в четыре раза больше, чем у Слетера. Полностью с утверждением Джейнса согласиться нельзя, так как величина поляризуемости ионного смещения не является аномально низкой ($\alpha'_{Ti} = 0{,}927 \cdot 10^{-27}$ см^3) и соизмеримой с электронной поляризуемостью ионов. Пользоваться данными Девоншира следует с осторожностью, так как он рассматривает титанат бария как ионный кристалл.

Однако с другими замечаниями Джейнса можно согласиться. Он считает, что в титанате бария, как и в других кристаллах, эффективные поля

уменьшаются вследствие перекрытия электронных оболочек ионов и флюктуаций соседних диполей. Эти моменты не учтены Слетером. Кроме того, как показано Коэном [41], Слетер определял эффективные поля в несмещенных положениях ионов. Конечно, следует определять поля в истинных, т. е. смещенных положениях ионов. В противном случае может быть допущена серьезная ошибка.

В другой работе Коэн [42] показал, что если определять поля в смещенных положениях ионов, то оказывается, что антисегнетоэлектрическое состояние для титаната бария является более вероятным, чем сегнетоэлектрическое. Коэн рассматривает решетку титаната бария как совокупность диполей, образованных ионами титана и кислорода типа O_I, без учета других ионов кислорода и ионов бария. Для такой модели, повидимому, всегда будет предпочтительнее антипараллельное расположение диполей. Однако отсюда вовсе не следует, что это будет справедливо для титаната бария.

Модель ангармонических осцилляторов получила свое дальнейшее развитие в ряде последующих работ [31, 43—45]. Баррет [43] сделал попытку квантовомеханического рассмотрения модели ангармонических осцилляторов. Как и Слетер, он предполагал, что ионы титана слабо связаны: учет взаимодействия их между собой осуществляется только посредством эффективного поля. Баррет рассматривает «ангармоническую» часть потенциальной энергии осциллятора как возмущение.

Оказывается, что при низких температурах, при которых существенную роль играют квантовые эффекты, наблюдается отклонение от закона Кюри—Вейсса. В этом случае $\left(T < \frac{h\nu}{k}\right)$ диэлектрическая проницаемость при $T > 0$ возрастает медленнее с уменьшением температуры, чем по закону Кюри—Вейсса. Из этих расчетов, как и следовало ожидать, вытекает, что при приближении к абсолютному нулю диэлектрическая проницаемость перестает зависеть от температуры, так как всякая система, имеющая дискретные энергетические уровни, при абсолютном нуле переходит в основное состояние.

Швейнлер [44] рассмотрел сегнетоэлектрики со структурой типа ильменита (гексагональная структура), используя модель ангармонических осцилляторов. Для вычисления эффективных полей применялся метод Эвальда [46], обобщенный на случай неортогональной решетки.

Смоленский и Козловский [45], применив теорему вириала, определили смещение ангармонического осциллятора в постоянном электрическом поле. Это позволило авторам, рассматривая кристалл как совокупность точечных ионов, колеблющихся независимо один от другого, исследовать основные свойства сегнетоэлектриков и обобщить расчеты Слетера для случая сферически симметричной потенциальной ямы. Получены более точные формулы, передающие зависимость смещений осциллятора от температуры и напряженности поля. Установлены неравенства, определяющие пределы применимости приближений Слетера. Определено условие возникновения сегнетоэлектричества, которое заключается в том, что сила диполь-дипольного взаимодействия должна быть больше упругой возвращающей силы. При этом показано, что образованию спонтанной поляризации способствует большая константа внутреннего поля в кристалле, большой эффективный заряд центрального иона и малый коэффициент упругой связи. Найдено выражение для точки Кюри. Рассмотрено поведение сегнетоэлектрика в сильных электрических полях. Вычислена напряженность критического поля, при котором исчезает доменная структура в кристалле. Исследована петля гистерезиса для однодоменного кристалла. Найдено значение поляризуемости ионного смещения в слабых полях. Произведены численные расчеты ряда параметров, характеризующих титанат бария. В этих расчетах эффективный заряд цент-

рального иона выбирался равным $5 \cdot 10^{-10}$ ед. CGSE. При выборе эффективного заряда использовались соображения Слетера. Величина смещения иона титана и спонтанная поляризация при весьма низких температурах оказались близкими к опытным значениям. Однако коэрцитивная сила оказалась значительно меньше, чем расчетная.

До сих пор мы рассматривали модель глубоких потенциальных минимумов и модель ангармонических осцилляторов. В реальных кристаллах возможен постепенный переход от одной модели к другой. В некоторых случаях потенциальные минимумы могут быть очень неглубокими. В таких кристаллах они при высоких температурах практически не будут ощущаться. Очевидно, при изменении температуры будет меняться характер движения иона в кристалле.

Электронная теория сегнетоэлектрических явлений была предложена Джейнсом и Вигнером [35, 47], которые считают, что титанат бария не является типично ионным кристаллом. При этом авторы ссылаются на работы Сантена и Шокли. Сантен [48, 49] указывает, что большой показатель преломления титаната бария и вообще кристаллов с кислородно-титановыми октаэдрами не согласуется с величинами электронных поляризуемостей образующих их ионов, которые эти же ионы показывают в других кристаллах. Шокли [50] высказал предположение о том, что поляризуемость ионов кислорода в присутствии ионов титана оказывается в два раза больше, чем в других окислах. Высокая поляризуемость ионов кислорода в такого рода соединениях объясняется тем, что имеется значительное взаимное перекрытие электронных оболочек ионов титана и кислорода. Сам по себе вопрос учета гомеополярных связей в сегнетоэлектрических кристаллах не является новым и подвергался уже обсуждению в других работах. Однако до сих пор определяющим фактором в образовании спонтанной поляризации считался механизм перебросов ионов или механизм ионных смещений. В этой квантовомеханической теории авторы пытаются объяснить сегнетоэлектрические свойства титаната бария как результат изменения состояния электронов в кристалле $BaTiO_3$.

Джейнс и Вигнер рассматривают каждый октаэдр как систему, обладающую внутренним электронным квантовым состоянием, не зависимым от состояния соседних элементарных ячеек. Таким образом, делается предположение о сильном взаимодействии обменного типа, существующем между элементами кислородного октаэдра и определяющем характер химических связей. В отсутствие электрического поля основное состояние этой электронной конфигурации является кубически симметричным и поэтому не обладает дипольным моментом.

Затем авторы электронной теории вводят еще одно предположение: взаимодействие между соседними октаэдрами должно быть значительным, если они находятся в состоянии с примерно равными энергиями и противоположными четностями. Это взаимодействие возмущает основное состояние октаэдра, в результате чего искажается первоначальная, кубически симметричная волновая функция основного состояния. В этом случае волновая функция октаэдра представляется в виде линейной комбинации исходных, кубически симметричных функций, которая обладает дипольным моментом, не равным нулю.

Первоначально вырожденный уровень энергии основного состояния расщепляется при наличии возмущения таким образом, что энергия возмущенного состояния оказывается меньше (на несколько kT) энергии основного состояния. Этим определяется устойчивость состояния с отличным от нуля дипольным моментом.

Таким образом возникают внутреннее поле и спонтанная поляризация. Эффективные поля в работе определяются весьма неточно:

$$F = E + \beta (P_e + P_d + P_i) = \frac{E + \beta P_e}{1 - \beta\gamma}. \tag{7}$$

Здесь P_e — поляризация, обусловленная смещением обобществленных электронов кислородного октаэдра, P_d — поляризация, возникающая в результате смещений ионов. Поляризация P_i определена авторами недостаточно точно; можно полагать, что это—электронная поляризация за счет ионов Ba.

Для математической обработки изложенных соображений авторы применяют теорию групп. Вычисленный таким образом энергетический спектр системы дает возможность применить статистику для учета влияния температуры. Определение свободной энергии и поляризации через статистическую сумму производится обычным способом. В работе находится также диэлектрическая проницаемость выше точки фазового перехода. Используя экспериментальные данные, авторы находят

$$\frac{1}{\beta(1-\beta\gamma)} = 8{,}3. \qquad (8)$$

Отсюда, чтобы получить удовлетворительное значение γ, необходимо, чтобы коэффициент Лоренца не превышал 0,5.

Обсуждение полученных результатов заставило авторов признать, что для получения количественного согласия с экспериментом следует приписать электронной составляющей поляризации октаэдров (P_e) половину полной величины спонтанной поляризации. Другую половину следует отнести за счет смещения ионов и смещения электронных оболочек ионов Ba.

Изложенная теория представляет известную ценность как первая попытка привлечения квантовых представлений для объяснения возникновения спонтанной поляризации. Однако в настоящее время нельзя еще считать в какой-то мере доказанным справедливость основных положений этой теории. В работе Джейнса не делается попытки доказать целесообразность рассмотрения октаэдра как единой электронной системы. Сильное обменное взаимодействие кислородных ионов в этих кристаллах предполагается, но не оценивается. Теория в значительной мере является формальной и не подтверждается экспериментом, внутренний механизм ее остается до конца невыясненным, полученный коэффициент Лоренца аномально мал, эффективные поля, как уже указывалось, вычисляются весьма приближенно. Кроме того, совершенно не рассматриваются спонтанные деформации, пьезоэффект, низкотемпературные фазовые переходы.

Теоретическое исследование однодоменного монокристалла титаната бария при комнатной температуре было выполнено также Хагедорном [51]. Автор, базируясь на рентгенографических исследованиях Кенцига [22], вычисляет эффективные поля, спонтанную поляризацию и диэлектрическую проницаемость. При этом предполагается, что колебаниями ионов можно пренебречь и что положение ионов в решетке полностью определяется их средними во времени значениями координат. Иначе говоря, автор не интересуется температурным эффектом и, не прибегая к определенным конкретным модельным представлениям, вычисляет основные электрические параметры, характеризующие систему вдали от точки фазового перехода.

В работе используются следующие основные предпосылки: 1) ионы рассматриваются в виде точечных зарядов, эффективные значения которых учитываются введением различных для каждого сорта ионов параметров, 2) сегнетоэлектрический эффект обусловлен смещением расположенных на линии, параллельной оси спонтанной поляризации, ионов титана и кислорода (типа O_I), 3) температура вводится косвенно — путем учета соотношения размеров элементарной ячейки ($c/a = 1{,}01$), тем самым в расчет вводится электрострикция.

Вычисление эффективных полей и поляризации производилось для смещенных положений ионов с использованием метода Маделунга [52]. Однако автор определяет только периодическое решение, получаемое по методу Маделунга и соответствующее действию ионов внутри сферы Лоренца. Поле Лоренца $\left(\frac{4\pi}{3} P\right)$ им ошибочно не учитывается. Этим самым значительно обесцениваются расчеты и выводы Хагедорна.

Подставив в полученную систему уравнений для эффективных полей значения зарядов и поляризуемостей, взятые в предположении, что кристалл является типично ионным, автор приходит к резкому расхождению с экспериментом. На этом основании Хагедорн делает вывод о том, что в титанате бария связи имеют частично гомеополярный характер, и вычисляет эффективные заряды ионов, а также их ионные и электронные поляризуемости, которые при подстановке в ранее найденные им уравнения для эффективных полей обеспечивали бы правильные значения спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости.

При определении эффективных зарядов и поляризуемостей делаются следующие весьма приближенные предположения: а) электронная поляризуемость ионов равна кубу его радиуса и б) радиус иона линейно зависит от эффективного заряда.

При нахождении эффективных зарядов ввиду сложности решаемых уравнений автор прибегает к методу последовательных приближений. Найденные в результате седьмого приближения эффективные заряды свидетельствуют о весьма высокой степени гомеополярности связей.

Из краткого рассмотрения существующих микроскопических теорий следует, что за последние годы удалось добиться некоторых успехов. Однако это только начало. До сих пор разработка теорий ведется с рядом серьезных допущений и упрощений. Это во многом определяется отсутствием квантовомеханической теории конденсированных систем.

III. Новые сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа

После открытия сегнетоэлектрических свойств титаната бария некоторое время предполагалось, что он является единственным сегнетоэлектриком из кристаллов типа перовскита, так как расстояние между ионами титана и кислорода в решетке титаната бария больше суммы их радиусов. Эта особенность титаната бария должна приводить к большей ионной поляризуемости при смещении ионов титана.

Однако в дальнейшем Смоленский, Маттиас, Робертс и другие показали, что титанат бария является одним из многих сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа. В настоящее время известно значительное число новых сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков, кристаллизующихся в структурах типа перовскита, ильменита, трехокиси рения и пирохлора.

Рассмотрим основные свойства новых сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков.

1. Титанат стронция

Титанат стронция кристаллизуется в кубической структуре типа перовскита. Смоленский [53] показал, что поликристаллические образцы титаната стронция, получаемые из технических сортов двуокиси титана, обладают сегнетоэлектрическими свойствами при весьма низких температурах ($20 \div 30°$ K). В то же время Хульм [54] опубликовал сообщение, в котором утверждается обратное.

Эти расхождения могут быть понятны, если учесть, что положение точки Кюри сегнетоэлектриков зависит от режима обжига и примесей в образце. Так, например, положение точки Кюри для различных образ-

цов $BaTiO_3$ меняется в довольно широких пределах (70 ÷ 130°). Поскольку точка Кюри титаната стронция достаточна близка к температуре абсолютного нуля, возможно, что в некоторых образцах $SrTiO_3$ спонтанная поляризация вообще не возникает. В дальнейшем целесообразно изучить свойства чистых поликристаллических образцов и монокристаллов титаната стронция при низких температурах.

2. Титанат свинца

Титанат свинца, как известно, кристаллизуется в структуре типа перовскита. При комнатной температуре решетка титаната свинца является тетрагональной с отношением длин ребер элементарной ячейки $c/a = 4{,}141/3{,}891 = 1{,}0635$ [20].

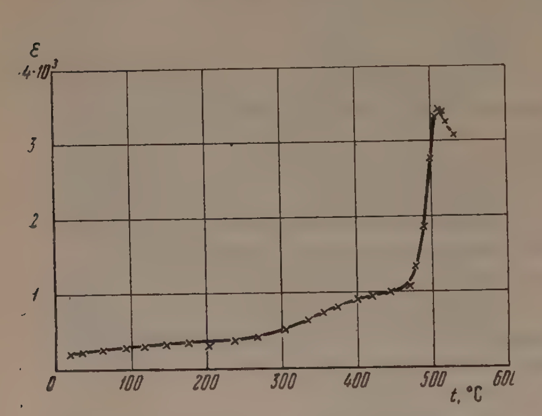


Рис. 1. Зависимость начальной диэлектрической проницаемости поликристаллического титаната свинца от температуры (по Смоленскому)

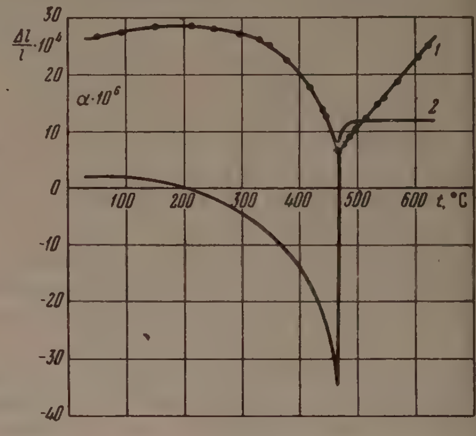


Рис. 2. Зависимость относительного изменения длины (1) и коэффициента линейного расширения (2) поликристаллического образца титаната свинца от температуры (по Смоленскому)

Фазовый переход в титанате свинца при 500° был обнаружен Смоленским [53], а также Ширанэ, Хошино и Сузуки [55] независимо друг от друга. Предположение о том, что титанат свинца является сегнетоэлектриком с высокой точкой фазового перехода, впервые было высказано Джонкером и Ван-Сантеном [56]. Эти авторы обнаружили, что температура фазового перехода твердых растворов (Ba, Pb)TiO_3 и (Sr, Pb)TiO_3 увеличивается при увеличении содержания в них титаната свинца. На этом основании они сделали вывод, что титанат свинца обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Однако сам титанат свинца и твердые растворы с большим содержанием титаната свинца ими не были исследованы.

Зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента линейного расширения поликристаллического титаната свинца, по данным Смоленского [53], показаны на рис. 1 и 2.

В точке фазового перехода на кривой, представляющей зависимость коэффициента линейного расширения, имеется минимум. Этот минимум объясняется тем, что при нагревании объем и линейные размеры сегнетоэлектрика будут меняться как за счет обычного теплового расширения, так и за счет изменения деформаций, обусловленных уменьшением спонтанной поляризации. Объем тела за счет уменьшения спонтанной поляризации при нагревании может уменьшаться (положительная объемная электрострикция), как в данном случае, но может и увеличиваться (отрицательная объемная электрострикция).

Следует отметить, что в титанате бария объемная спонтанная электрострикция также больше нуля. Однако электрострикция в титанате свинца много больше, чем в титанате бария. Это также непосредственно подтверждается нейтронографическими исследованиями по определению смещений ионов в элементарной ячейке титаната свинца [8] (табл. 2).

Рентгеноструктурные исследования [8, 55] показали, что выше 500° кристалл имеет кубическую структуру, ниже — тетрагональную. В титанате свинца, так же как и в титанате бария, происходит увеличение одной оси c, которая, очевидно, становится полярной осью, и уменьшение двух других; объем ячейки при этом увеличивается.

Таблица 2

Результаты нейтронографического исследования смещения ионов в титанате свинца

Ионы*	Смещение δz, Å
O_I	0
Ti	0,30
Pb	0,47

Теплота фазового перехода титаната свинца значительно больше, чем титаната бария, и равняется 1150 кал моль$^{-1}$ [57].

В титанате свинца двойное лучепреломление Δn аномально изменяется с температурой (рис. 3). Известно, что в титанате бария оно растет с уменьшением температуры.

На рис. 1 и 2 показаны зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента линейного расширения от температуры, полученные в процессе нагревания образцов со скоростью один градус в минуту. Из этих рисунков видно, что низкотемпературных фазовых переходов в титанате свинца при температурах до 195° не наблюдается. Однако, если изменять температуру образца очень медленно, то при —100° наблюдается фазовый переход [57а].

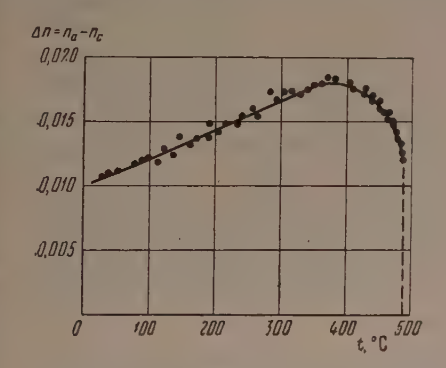


Рис. 3. Зависимость двойного лучепреломления титаната свинца от температуры (по Ширанэ, Пепинскому и Фразеру)

При исследовании поликристаллических образцов титаната свинца не удалось получить петель гистерезиса. Это объясняется тем, что при высоких температурах велика проводимость образцов, а при низких температурах, далеких от температуры перехода, домены уже не ориентируются в допустимых полях.

Монокристаллы титаната свинца были выращены и исследованы Беляевым и Ходаковым [58]. Фесенко [59] удалось обнаружить доменную сетку монокристаллов титаната свинца. Кроме того, Фесенко определил показатель преломления титаната свинца ($n = 2,65$).

Блохин [60], исследуя влияние температуры на рентгеновский K-спектр поглощения, пришел к выводу, что титанат свинца представляет собой типичный электронный полупроводник.

3. Титанат кадмия

В отличие от многих сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита титанат кадмия имеет некубическую структуру в параэлектрической области. При комнатной температуре структура этого титаната является орторомбической. Эта особенность $CdTiO_3$ объясняется малыми размерами иона кадмия, что приводит к моноклинному смещению осей в несегне-

* $z_{O_{II}}$ предполагается равным $^1/_2$ c ($a = 3,904$; $c = 4,152$ Å).

тоэлектрической области. По данным Нарай-Сабо [61], аналогичную искаженную структуру имеет титанат кальция.

Сегнетоэлектрические свойства у титаната кадмия были обнаружены Смоленским [53]. На кривой $\varepsilon = f(t)$ при 50—60° K наблюдается максимум. Постоянные Кюри—Вейсса титаната кадмия при $T > \theta$ оказались значительно меньше, чем у титаната бария, и не превышают 40000 ÷ 55000°K. При температурах ниже 50—60° наблюдаются петли гистерезиса. Этот сегнетоэлектрик изучен еще мало.

4. Цирконат свинца

Фазовый переход при 230° в цирконате свинца был обнаружен Смоленским [53] и Робертсом [62] независимо друг от друга.

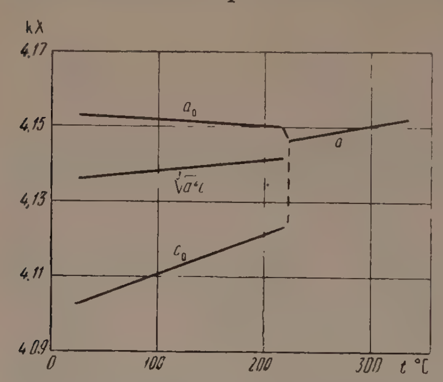


Рис. 4. Изменение параметров подъячейки цирконата свинца с температурой (по Савагучи)

Цирконат свинца кристаллизуется в структуре типа перовскита, что было установлено Гофманом [63], Нарай-Сабо [61] и Мегау [64].

Уеда и Ширанэ [65], а также Савагучи [66] определили рентгенографически изменения параметров ячейки с температурой и подтвердили наличие фазового перехода при 230° (рис. 4). При $T > \theta$ элементарная ячейка имеет кубическую симметрию типа идеального перовскита; при $T < \theta$ образуется ромбическая пакетная структура, составленная из подъячеек тетрагональной симметрии. Параметры и объем ячейки изменяются в точке перехода скачком, причем объем ячейки при переходе в параэлектрическое состояние увеличивается на 0,29 Å^3, тогда как в $BaTiO_3$ объем ячейки при переходе уменьшается.

Савагучи, Манива и Хошино [67] синтезировали малые по размерам монокристаллы цирконата свинца. Изучив оптические свойства и проведя рентгенографические исследования однодоменного кристалла, авторы показали, что цирконат свинца кристаллизуется при комнатной температуре в ромбической пакетной симметрии.

Эта структура имеет следующие параметры: $a = a_0\sqrt{2} = 5{,}87$; $b = a_0 2\sqrt{2} = 11{,}74$ и $c = 2c_0 = 8{,}20$ Å и содержит восемь

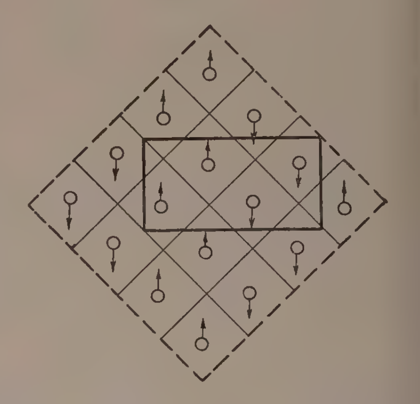


Рис. 5. Проекция на плоскость (001) моделей пакетных структур цирконата свинца: ромбической (сплошные жирные линии), псевдотетрагональной (пунктирные линии) (по Савагучи, Манива и Хошино)

«молекул» $PbZrO_3$. Пространственная группа полученной таким образом ячейки может быть D_{2h}^9 или C_{2v}^8.

На рис. 5 показана в виде проекции на плоскости (001) модель пакетной структуры в соответствии с указанными пространственными группами. В случае пространственной группы D_{2h}^9 авторы предполагают, что ионы свинца смещаются вдоль ромбической оси a на 0,2 Å антипараллельно, как это показано на рис. 5. Во втором варианте — пространственная груп-

на C_{2v}^8 — авторы считают, что ионы свинца, кроме того, незначительно смещаются параллельно друг другу по оси c. Таким образом, появление сверхструктурных линий на рентгенограммах $PbZrO_3$ авторы связывают с антипараллельным смещением ионов свинца. Небольшой пьезоэффект, обнаруженный Робертсом [68] в предварительно поляризованном поликристаллическом образце $PbZrO_3$, показывает, что пространственная нецентросимметричная группа C_{2v}^8 более вероятна, чем группа D_{2n}^9 . Однако, как справедливо отмечает Веневцев [69], истинная пространственная группа пока не известна.

Сверхструктура $PbZrO_3$ также может быть приближенно описана при помощи псевдотетрагональной пакетной структуры с параметрами $4a_0 \times 4a_0 \times 2c_0$ или $4a_0 \times 4a_0 \times c_0$ [67]. Проекция модели такой ячейки на плоскость (001) показана на рис. 5.

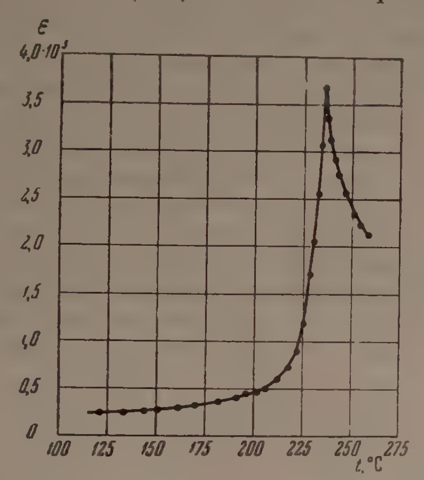


Рис. 6. Зависимость начальной диэлектрической проницаемости поликристаллического цирконата свинца от температуры (по Смоленскому)

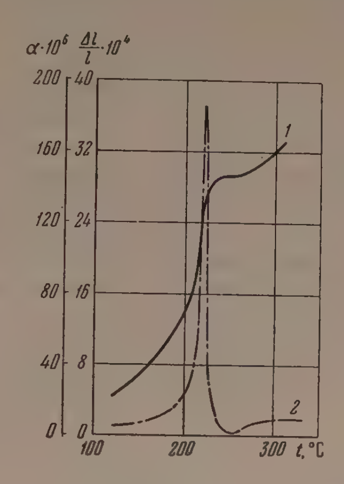


Рис. 7. Зависимость относительного изменения длины (*1*) и коэффициента линейного расширения (*2*) поликристаллического образца цирконата свинца от температуры (по Смоленскому)

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента линейного расширения поликристаллического цирконата свинца показаны на рис. 6 и 7. Выше точки перехода выполняется закон Кюри—Вейсса:

$$\varepsilon = \frac{1{,}15 \cdot 10^5}{T - 228}.$$

Фазовый переход в цирконате свинца сопровождается отрицательной объемной спонтанной электрострикцией. Скачкообразное изменение объема ячейки, значительная электрострикция, достаточно большая теплота перехода (440 кал моль$^{-1}$) [70], резкое изменение диэлектрической проницаемости и температурный гистерезис ее (+4°) в точке перехода, а также линейная зависимость поляризации от напряженности поля выше точки перехода показывают, что при 230° в $PbZrO_3$ происходит фазовый переход I рода.

Цирконат свинца имеет ряд особенностей по сравнению с титанатом бария: 1) отсутствует петля гистерезиса, 2) имеется сверхструктура, 3) объем кристалла уменьшается при охлаждении в точке перехода (отрицательная объемная электрострикция), 4) точка перехода смещается в область низких температур при наложении постоянного электрического поля, 5) реверсивная диэлектрическая проницаемость увеличивается в об-

ласти фазового перехода с увеличением напряженности смещающего поля, 6) при больших напряжениях поля наблюдаются аномальные для сегнетоэлектриков петли гистерезиса и 7) разрядный ток в области фазового перехода при нагревании образца, к которому предварительно было приложено постоянное напряжение, отсутствует.

Ширанэ, Савагучи и Такаги [71], указывая на эти особенности, высказали предположение о том, что цирконат свинца с минимальным содержанием примесей является антисегнетоэлектриком. Кроме того, эти авторы считают, что в твердых растворах (Pb, Ba)ZrO_3 и Pb(Zr, Ti)O_3 при понижении температуры вначале происходит переход из параэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое, а затем — в антисегнетоэлектрическое, а в твердых растворах (Pb, Sr)ZrO_3 — из параэлектрического состояния непосредственно в антисегнетоэлектрическое.

До сих пор при рассмотрении сегнетоэлектриков и, в частности, титаната бария мы считали, что возникновение фазового перехода из неупорядоченного в упорядоченное, поляризованное состояние обусловливают силы дальнодействия. Однако на примере кристаллов, в которых имеет место ориентационное плавление, видно, что в этих случаях фазовые переходы обусловлены силами близкодействия. Совершенно очевидно, что и в некоторых сегнетоэлектриках роль сил близкодействия может быть велика и это вносит значительную специфику в поведение такого сегнетоэлектрика в электрических полях. Не исключена возможность того, что это справедливо и для цирконата свинца. Для окончательного решения вопроса о природе фазового перехода в $PbZrO_3$ необходимо провести тщательные нейтронографические и спектроскопические исследования монокристаллов цирконата свинца, а также привлечь для решения этого вопроса методику ядерного резонанса.

5. $PbHfO_3$

Ширанэ и Пепинский [72] обнаружили, что в поликристаллическом $PbHfO_3$ со структурой типа перовскита наблюдаются два фазовых перехода — при 163 и 215°.

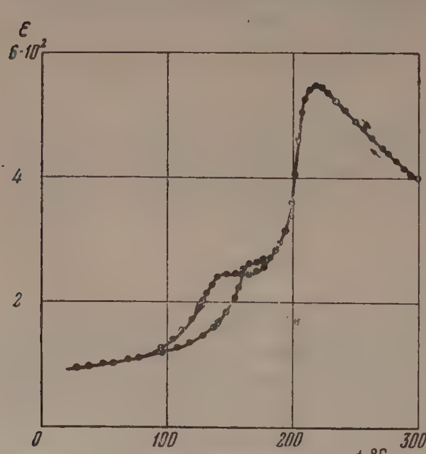


Рис. 8. Зависимость начальной диэлектрической проницаемости поликристаллического образца $PbHfO_3$ от температуры (по Ширане и Пепинскому)

Зависимость диэлектрической проницаемости поликристаллического образца от температуры показана на рис. 8. Поляризация во всем интервале температур при $T < \theta$ практически не зависит от напряженности поля. При комнатной температуре элементарная ячейка является псевдотетрагональной. Авторы не смогли точно установить симметрию решетки (тетрагональная с отношением $c/a < 1$ или орторомбическая). В интервале 163 ÷ 215° $PbHfO_3$ имеет тетрагональную решетку с отношением $c/a \doteq 0{,}997$, выше 215° — кубическую. При нагревании объем элементарной ячейки в точках фазовых переходов увеличивается, т. е. оба фазовых перехода характеризуются отрицательной объемной спонтанной электрострикцией. На рентгенограммах $PbHfO_3$, полученных при температурах ниже 215°, наблюдаются сверхструктурные линии. Авторы предполагают, что $PbHfO_3$ является антисегнетоэлектриком при температурах ниже 215°.

6. Твердые растворы (Ba, Pb)SnO_3

Станнат свинца, в отличие от цирконата и титаната свинца, не существует как химическое соединение [69, 73]. Однако при определенной концентрации (не менее 30%) станната бария удается получить твердые растворы (Ba, Pb)SnO_3 со структурой типа перовскита. Параметры элементарных ячеек этих твердых растворов, по данным Калининой, приводятся в табл. 3.

Сегнетоэлектрические свойства этих твердых растворов были обнаружены Смоленским и Аграновской [74, 75].

Таблица 3

Параметры элементарных ячеек твердых растворов (Ba, Pb) SnO_3

Состав твердого раствора, %мол		Параметр элементарной ячейки, Å
$BaSnO_3$	$PbSnO_3$	
100	0	4,1164
90	10	4,1130
75	25	4,1048
50	50	4,0991
30	70	4,0320

Зависимость диэлектрической проницаемости твердых растворов (Ba, Pb)SnO_3 от температуры показана на рис. 9. Температура фазовых переходов, точнее температура максимума диэлектрической проницаемости, уменьшается по мере увеличения содержания станната бария, который не является сегнетоэлектриком.

В области температур, соответствующих наибольшим значениям диэлектрической проницаемости, наблюдается изменение коэффициента линейного расширения, что свидетельствует о наличии фазового перехода. Правда, как и в ряде других твердых растворов, этот переход «размыт».

Спонтанная поляризация твердого раствора ($Ba_{0,3}$, $Pb_{0,7}$)SnO_3 при температуре —120° достигает $12{,}8 \cdot 10^{-6}$ С $см^{-2}$.

Смоленским и Мыльниковой недавно было обнаружено, что в твердых растворах (Sr, Pb)SnO_3 также наблюдаются фазовые переходы.

Рис. 9. Зависимость начальной диэлектрической проницаемости поликристаллических образцов твердых растворов (Ba, Pb)SnO_3 от температуры. Цифры у кривых показывают содержание станната бария в %$_{мол}$ (по Смоленскому и Аграновской)

7. Трехокись вольфрама

Сегнетоэлектрические свойства WO_3 были обнаружены Маттиасом в 1949 г. [76]. С тех пор было опубликовано значительное число работ, посвященных исследованию свойств и структуры трехокиси вольфрама [77—86]. Однако до настоящего времени еще не получены достаточно проверенные данные о фазовых переходах и расположении ионов в решетке WO_3 при различных температурах. Это отчасти объясняется значительной проводимостью WO_3, затрудняющей исследование некоторых свойств трехокиси вольфрама. Изучение трехокиси вольфрама производилось как на монокристаллах, так и на поликристаллических образцах.

Структура WO_3 представляет собой несколько деформированную структуру ReO_3. Эту структуру можно рассматривать как структуру перовскита, в которой удален ион кальция. При комнатной температуре элементарная ячейка WO_3 является моноклинной и содержит четыре «молекулы». Некоторые исследователи (например [76]) считают, что при комнатных

температурах WO_3 обладает сегнетоэлектрическими свойствами, другие [86] утверждают, что при этих температурах трехокись вольфрама является антисегнетоэлектриком.

При 740° имеется фазовый переход, в результате которого решетка из моноклинной становится тетрагональной [77]. В области фазового перехода в процессе нагревания наблюдается резкое уменьшение элементарной ячейки — положительная объемная спонтанная электрострикция (рис. 10); при этом скрытая теплота перехода достигает 450 кал $моль^{-1}$ (рис. 11). В работе [80] также указывается, что доменная структура исчезает при нагревании кристалла выше 710°. В статье [84] на основании рентгенографических исследований делается предположение, что в тетрагональной области трехокись вольфрама является антисегнетоэлектриком.

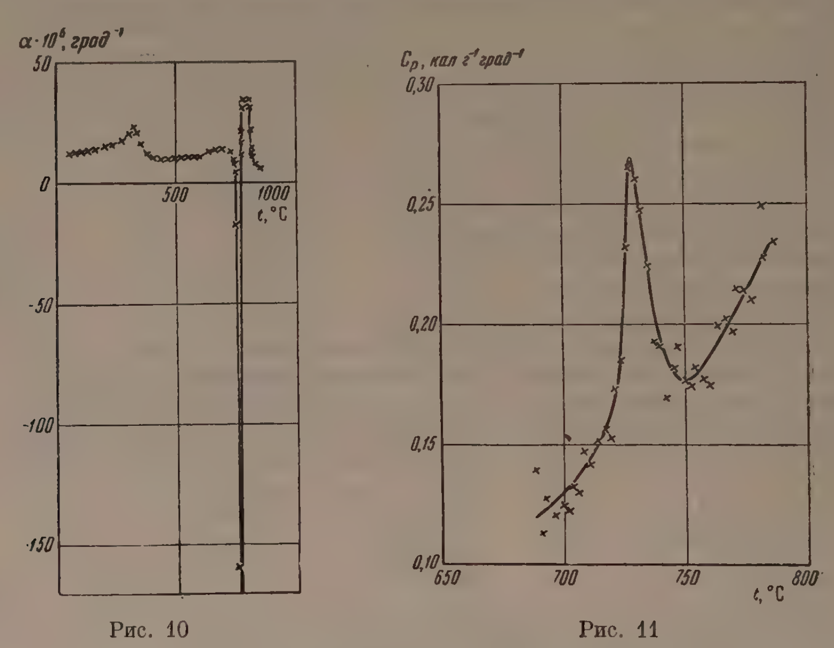


Рис. 10 Рис. 11

Рис. 10. Зависимость коэффициента линейного расширения поликристаллического образца трехокиси вольфрама от температуры (по Савада, Андо, Хошино и Номура)

Рис. 11. Зависимость истинной теплоемкости поликристаллической трехокиси вольфрама от температуры (по Савада, Анда, Хошино и Номура)

По данным Маттиаса и Вуд [82], при —50° в WO_3 наблюдается также фазовый переход из моноклинной в более симметричную фазу, которая является сегнетоэлектрической. Диэлектрическая проницаемость монокристалла при температуре жидкого воздуха достигает 300 [76].

8. Метаниобат и метатанталат свинца

В 1953 г. Гудман [87] показал, что метаниобат свинца ($PbNb_2O_6$) является сегнетоэлектриком с точкой фазового перехода 570°.

На основании рентгенографических исследований мелких монокристаллов автор утверждает, что элементарная ячейка метаниобата свинца является орторомбической, содержит 40 «молекул» и имеет следующие размеры: $a = 25$, $b = 25$ и $c = 7$ Å.

По всей вероятности, ион ниобия октаэдрически окружен ионами кислорода, но расположение кислородных октаэдров отличается от расположения их в перовските.

Зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса угла потерь и относительного изменения длины поликристаллического образца метаниобата свинца от температуры показаны на рис. 12 и 13. При $T > 0$ диэлектрическая проницаемость зависит от температуры по закону Кюри—Вейсса:

$$\varepsilon = \frac{2{,}95 \cdot 10^5}{T - 530}\,.$$

Метаниобат свинца имеет положительную спонтанную электрострикцию. Низкотемпературные фазовые переходы до —195° в $PbNb_2O_6$ не обнаружены.

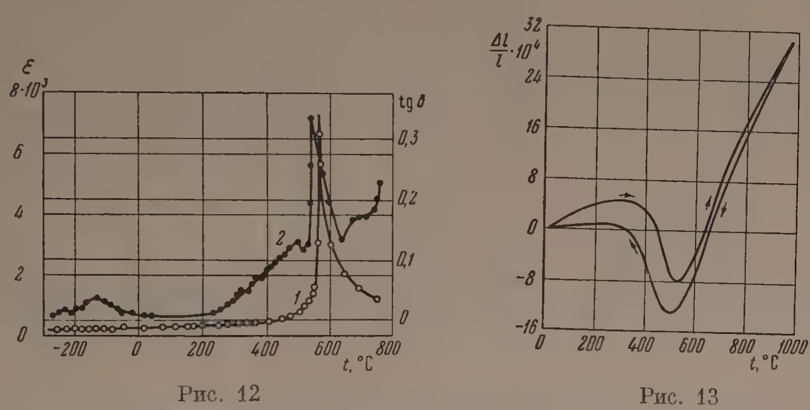


Рис. 12 Рис. 13

Рис. 12. Зависимость диэлектрической проницаемости (*1*) и тангенса угла диэлектрических потерь (*2*) в слабых полях поликристаллического образца метаниобата свинца от температуры (по Гудмену)

Рис. 13. Зависимость относительного изменения длины поликристаллического образца метаниобата свинца от температуры (по Гудмену)

Автор наблюдал петли гистерезиса, но насыщения поляризации достичь не удалось. При комнатной температуре и $E = 60$ kV см$^{-1}$ остаточная поляризация равна $0{,}6 \cdot 10^{-6}$ C см$^{-2}$, а коэрцитивная сила — 17 kV см$^{-1}$.

Метаниобат свинца отличается интересными в техническом отношении свойствами. Он может быть использован для изготовления пьезоэлементов, работающих при повышенных температурах. В табл. 4 приводятся некоторые свойства поликристаллического $PbNb_2O_6$ по сравнению со свойствами поликристаллического титаната бария по данным Гудмена. Образцы $PbNb_2O_6$ поляризовались постоянным полем $E = 20$ kV см$^{-1}$ при 200 ÷ 250° в течение 0,5 час.

Таблица 4

Сравнение некоторых свойств поликристаллических образцов ниобата свинца и титаната бария

Свойства	$PbNb_2O_6$	$BaTiO_3$
Удельный вес, г см$^{-3}$	6,33	5,7
Диэлектрическая проницаемость в слабых полях при 25°	280	1700
Пьезомодуль d_{33}, С кГ$^{-1}$	$8{,}1 \cdot 10^{-10}$	$19{,}4 \cdot 10^{-10}$
Модуль Юнга, дина см$^{-2}$	$6{,}2 \cdot 10^{11}$	$9{,}4 \cdot 10^{11}$
Коэффициент электромеханической связи при колебаниях по толщине	0,26	0,21

После открытия Гудменом сегнетоэлектрических свойств у метаниобата свинца Смоленский и Аграновская [74] показали, что в метатантaлате свинца ($PbTa_2O_6$) также возникает спонтанная поляризация. Зави-

симость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в слабых полях показана на рис. 14. Переход из неполяризованного состояния в поляризованное происходит при 260°. Спонтанная поляризация метатанталата свинца при комнатной температуре равна $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ С см$^{-2}$. Структура этого соединения еще не определена.

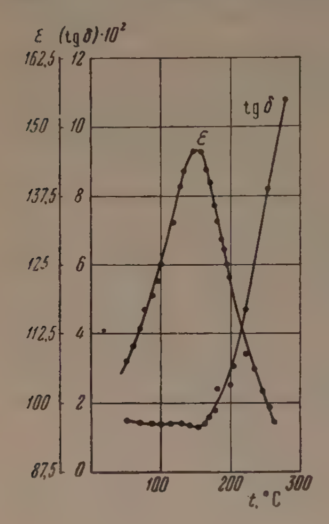


Рис. 14. Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в слабых полях поликристаллического образца метаниобата свинца от температуры (по Смоленскому и Аграновской)

9. Пирониобат кадмия и пиротанталат стронция

В результате исследования свойств ряда ниобатов и танталатов двухвалентных металлов Вайнер и Вентворс [88] установили, что поликристаллический пирониобат кадмия ($Cd_2Nb_2O_7$) отличается сравнительно высокой диэлектрической проницаемостью (примерно 500 при комнатной температуре) и большим отрицательным коэффициентом диэлектрической проницаемости. Последующие измерения Кука и Яффе [89, 90] показали, что пирониобат кадмия является сегнетоэлектриком и с точкой фазового перехода —90°. Это соединение кристаллизуется в кубической структуре $E8_1$ типа пирохлора ($NaCaNb_2O_6F$). Структурный тип имеет сходство со структурой искаженного флюорита. Однако вместо состава $(A, B)_4X_8$, который соответствовал бы в флюорите отношению AX_2, формула имеет вид $(A, B)_4X_7$, так что один из восьми анионов в структуре типа флюорита удален и оставшиеся ионы кислорода значительно сдвинуты. На ячейку приходится восемь «молекул». Остов структуры состоит из трехмерных цепочек октаэдров, соединенных углами. Седьмой ион кислорода и ионы A занимают свободные пространства между октаэдрами. Конфигурация октаэдров, спроектированных на плоскость (110), показана на рис. 15. В отличие от перовскита цепочки O—B—O расположены зигзагообразно вдоль направления [111]. В структуре пирохлора ионы A и седьмые анионы могут отсутствовать, так же как и ионы A в структуре перовскита, поскольку они не существенны для стабильности сетки, если, конечно, соблюдается электрическая нейтральность.

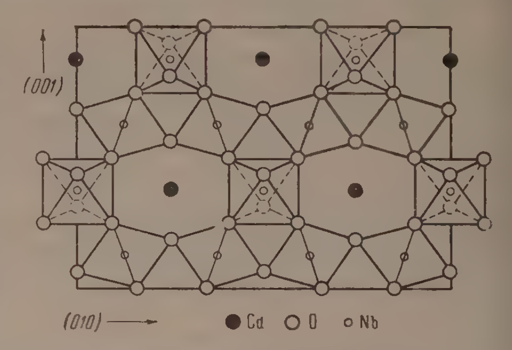


Рис. 15. Конфигурация октаэдров в пирониобате кадмия, спроектированных на плоскость (110) (по Иона, Ширане и Пепинскому)

Детальное рентгеноструктурное и оптическое изучение пирониобата кадмия и ряда твердых растворов на его основе было выполнено Иона, Ширанэ и Пепинским [91]. Авторы вырастили малые монокристаллы ($0{,}03 \times 0{,}03 \times 0{,}10$ мм) из расплава чистого $Cd_2Nb_2O_7$. При комнатной температуре постоянная решетки у этих кристаллов — такая же, как и для поликристаллических образцов: $a = 10{,}372 \pm 0{,}001$ Å. Оптические исследования обнаруживают фазовый переход из кубической в некубическую фазу при —90°. Ниже температуры фазового перехода не наблюдается четких доменов. Рентгенограммы монокристаллов при —150°

показывают малое искажение решетки, но определить структуру в сегнетоэлектрической области не удается. Авторы полагают, что должен наблюдаться сдвиг ионов кадмия по отношению к ионам ниобия.

Монокристаллы, выращенные из расплава $Cd_2Nb_2O_7$ с добавкой фтористого натрия в качестве флюса, имеют, по-видимому, следующую формулу:

$$Cd_{1,5}Na_{0,1}Nb_2O_{6,6}F_{0,4}.$$

Температура фазового перехода этого кристалла по сравнению с чистым $Cd_2Nb_2O_7$ понижается до —120°. При —140° решетка является тетрагональной (a = 10,378 Å и c/a = 1,0011).

Зависимость диэлектрической проницаемости поликристаллического образца пирониобата кадмия от температуры, по данным Ширанэ и Пепинского [92], показана на рис. 16. При —190° наблюдается второй фазовый переход. Аналогичные результаты были получены Хульмом [93]. Выше точки Кюри выполняется закон Кюри—Вейсса:

$$\varepsilon = \frac{4,6\cdot 10^4}{T - 150}.$$

При —173° и E = 25 kV см$^{-1}$ спонтанная поляризация кристалла равна $1,8\cdot 10^{-6}$ C см$^{-2}$. Эта величина в два раза меньше, чем у Кука и Яффе.

Аномалия удельной теплоемкости в области фазового перехода при —90° была исследована Даннером и Пепинским [94]. Из кривой $C_p = f(t)$ была определена энергия перехода $\Delta E = \int \Delta C_p dT$ = 18 ± 2 кал моль$^{-1}$, что соответствует изменению энтропии

$$\Delta S = \int \frac{\Delta C_p}{T} dT = 0,09 \pm 0,01 \text{ кал град}^{-1}\text{моль}^{-1}.$$

Иона, Ширанэ и Пепинский изучали также некоторые твердые растворы с пирониобатом кадмия. В системе $Cd_2Nb_2O_7$— $Cd_2Ta_2O_7$ образуется непрерывный ряд твердых растворов кубической структуры; в системе $Cd_2Nb_2O_7$— $Pb_2Nb_2O_7$ твердые растворы образуются, по-видимому, при содержании $Pb_2Nb_2O_7$ до 90%$_{мол}$. $Ca_2Nb_2O_7$ растворяется в $Cd_2Nb_2O_7$ только до 20%$_{мол}$.

В структуре типа пирохлора кристаллизуется также пирониобат свинца ($Pb_2Nb_2O_7$). Однако при комнатной температуре $Pb_2Nb_2O_7$ имеет, в отличие от $Cd_2Nb_2O_7$, ромбоэдрическую структуру [91]:

$$a = 10,570 \text{ Å}, \ \alpha = 89°15'.$$

В температурном ходе диэлектрической проницаемости поликристаллических образцов этого соединения обнаружен максимум при 14—15° K [92, 93]. Однако ниже этой температуры при напряженности поля до 10—15 kV см$^{-1}$ петли гистерезиса не наблюдались. По мнению авторов, вопрос о фазовом переходе из неполяризованного состояния в поляризованное для пирониобата свинца остается нерешенным.

Недавно Смоленский, Исупов и Аграновская [95] обнаружили, что поликристаллический пиротанталат стронция является сегнетоэлектриком. Факт существования спонтанной поляризации у пиротанталата стронция весьма неожидан, так как Хульм [93] не обнаружил сегнетоэлектрических свойств у $Cd_2Ta_2O_7$ и $Pb_2Ta_2O_7$. По аналогии с титанатами следовало бы ожидать появления сегнетоэлектрических свойств, в первую очередь, у танталатов свинца и кадмия, а не у танталата стронция.

Зависимость диэлектрической проницаемости поликристаллического образца $Sr_2Ta_2O_7$ от температуры показана на рис. 17. При —180° наблю-

дается второй максимум ε, очевидно, соответствующий низкотемпературному фазовому переходу. При температурах ниже первого максимума наблюдаются петли гистерезиса. Этот сегнетоэлектрик отличается ма-

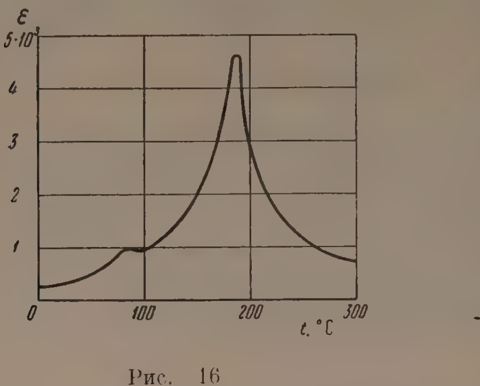


Рис. 16

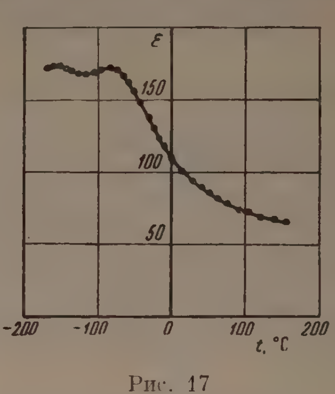


Рис. 17

Рис. 16. Зависимость начальной диэлектрической проницаемости поликристаллического образца пирониобата кадмия от температуры (по Хульму)

Рис. 17. Зависимость начальной диэлектрической проницаемости поликристаллического образца пиротанталата стронция от температуры (по Смоленскому, Исупову и Аграновской)

лым значением диэлектрической проницаемости. Структура пиротанталата стронция не известна.

10. Танталаты и ниобаты щелочных металлов

Сегнетоэлектрические свойства танталата и ниобата лития были открыты Маттиасом и Ремейкой [96]. Авторы считают, что эти соединения кристаллизуются в структуре типа ильменита (ромбоэдрическая решетка). Эту структуру можно лучше всего представить как слегка искаженную гексагональную плотную упаковку ионов кислорода. Одна треть октаэдрических положений в танталате (ниобате) лития заполнена ионами тантала (ниобия), одна треть — ионами лития и одна треть — не заселена. В каждой элементарной ячейке имеются две «молекулы». В структуре ильменита октаэдры касаются друг друга ребрами и гранями и симметрия ниже, чем у перовскита.

Точка перехода из поляризованного состояния в неполяризованное у этих соединений находится при температурах выше 450°.

В интервале температур—100÷+450° диэлектрическая проницаемость, спонтанная поляризация и коэрцитивная сила монокристалла танталата лития увеличиваются при возрастании температуры. Спонтанная поляризация ниобата лития аналогичным образом зависит от температуры. Такого рода зависимость привела Маттиаса [97] к мысли о том, что в этих сегнетоэлектриках имеется нижняя точка фазового перехода.

Спонтанная поляризация в танталатах и ниобатах натрия и калия со структурой типа перовскита была обнаружена Маттиасом [98]. Монокристаллы $KTaO_3$ и $NaTaO_3$ выращивались из расплава Ta_2O_5 с KOH и Ta_2O_5 с NaOH [99]. При комнатной температуре решетка танталата калия имеет кубическую симметрию, а танталата натрия — орторомбическую. Фазовый переход в $KTaO_3$ из параэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое происходит при очень низких температурах [100]. Диэлектрическая проницаемость монокристаллов танталата калия достигает максимального значения при 13,2° K. Ниже этой температуры наблюдаются петли гистерезиса. В интервале 50÷+85° K диэлектрическая

проницаемость изменяется по закону Кюри—Вейсса:

$$\varepsilon = \frac{(6-8)\cdot 10^4}{T-\theta'}.$$

В $NaTaO_3$ переход из орторомбической структуры в кубическую происходит при 475° [101]. Однако этот переход, по данным Исупова, не связан, по-видимому, с переходом из параэлектрического состояния в антисегнетоэлектрическое или сегнетоэлектрическое, а обусловлен изменением положений октаэдров. Аналогичные переходы наблюдаются в твердых растворах $(Ca,Sr)TiO_3$ при определенном содержании титаната кальция. При высоких температурах оси октаэдров направлены параллельно друг другу и кристалл имеет кубическую структуру. При понижении температуры октаэдры немного поворачиваются вокруг ионов титана и симметрия кристалла понижается, возникает нарай-сабовская пакетная структура моноклинной симметрии. В $NaTaO_3$ при 475° происходит, по-видимому, обычное полиморфное превращение, при котором в элементарной ячейке с понижением температуры не возникает электрического момента.

В настоящее время существование в $NaTaO_3$ фазового перехода, ниже которого элементарная ячейка приобретала бы электрический момент, нельзя считать доказанным.

Монокристаллы $KNbO_3$ выращивались из расплава K_2CO_3 и Nb_2O_5 или KOH и Nb_2O_5 [96, 102, 103]. Изучение температурной зависимости ε и $\operatorname{tg}\delta$ монокристаллов $KNbO_3$ [96, 102], а также рентгенографические и оптические исследования этих кристаллов [103] показали наличие трех фазовых переходов при 435, 225 и —10°. Структура $KNbO_3$ в процессе охлаждения изменяется так же, как в титанате бария: из кубической в тетрагональную, из тетрагональной в орторомбическую и из орторомбической в ромбоэдрическую. Элементарная ячейка, по данным Вуд, имеет следующие параметры: $a = 4{,}024$ Å при 500°, $a = 4{,}00$ и $c = 4{,}072$ Å— при 260°, $a = 4{,}045$, $b = 3{,}984$, $c = 4{,}045$ Å и $\beta = 90°21'$ (в моноклинных осях) или $a=5{,}702$, $b = 5{,}739$ и $c = 3{,}984$ Å (орторомбическая ячейка, содержащая две «молекулы»)—при 25°.

Теплоты переходов ΔQ (кал моль$^{-1}$) и изменение энтропии в фазовых переходах (кал град$^{-1}$ моль$^{-1}$) поликристаллического ниобата калия и для сравнения титаната бария приводятся в табл. 5 [102].

Таблица 5

Сравнение скрытой теплоты и изменения энтропии в фазовых переходах ниобата калия и титаната бария

Сегнетоэлектрик	Исследованные величины	Переходы		
		из кубической фазы в тетрагональную	из тетрагональной фазы в орторомбическую	из орторомбической фазы в ромбоэдрическую
$BaTiO_3$	ΔQ, кал моль$^{-1}$	$47 \div 50$	$16 \div 26$	$8 \div 14$
	ΔS, кал град$^{-1}$ моль$^{-1}$	$0{,}12 \div 0{,}13$	$0{,}06 \div 0{,}09$	$0{,}04 \div 0{,}07$
$KNbO_3$	ΔQ, кал моль$^{-1}$	190 ± 15	85 ± 10	32 ± 5
	ΔS, кал град$^{-1}$ моль$^{-1}$	0,28	0,17	0,12

Трибвассер и Хальперн [104, 105] показали, что при $T > \theta$ выполняется закон Кюри — Вейсса:

$$\varepsilon = \frac{2{,}68\cdot 10^5}{T-350}.$$

Спонтанная поляризация вблизи перехода равна $26\cdot 10^{-6}$ C см$^{-2}$. Коттс и Найт [106] исследовали ядерный магнитный резонанс и ядерный квадрупольный резонанас Nb^{93} в монокристалле $KNbO_3$ в магнитном поле

5250 Ое. В табл. 6 приводятся температуры переходов, определенные при помощи рентгеновских, оптических и электрических методов исследования, а также при использовании метода ядерного резонанса [106].

Таблица 6

Температуры фазовых переходов в монокристалле ниобата калия по данным [106]

Метод	Температуры переходов		
	из кубической фазы в тетрагональную	из тетрагональной фазы в орторомбическую	из орторомбической фазы в ромбоэдрическую
Рентгеновский и оптический	435	225	—
Электрический	410←→435	210←→220	—55←→—10
Ядерного резонанса	426←→431	207←→222	—52←→—27

В таблице даны температуры перехода при нагревании и охлаждении кристалла. Котт и Найт считают, что фазовые переходы в $KNbO_3$ являются переходами I рода, так как во всех фазовых переходах наблюдается резкое изменение частоты квадрупольного резонанса и, следовательно, квадрупольного взаимодействия. Кроме того, в этой работе установлена большая величина квадрупольного взаимодействия, что объясняется влиянием ковалентных связей. Авторы отмечают, что модель Мэзона и Маттиаса с шестью положениями равновесия для центрального иона не согла-

Таблица 7

№ п/п	Химическая формула	Тип структуры	Параметры решетки, Å (при 20°)	Температура фазовых переходов, °C
1	$SrTiO_3$	Перовскит	$a=3,897$	—250 (?)
2	$CdTiO_3$	»	$a=c=3,784$; $\beta=91°10'$ $b=3,800$	—210
3	$PbTiO_3$	»	$a=3,896$ $c/a=1,063$	500
4	$PbZrO_3$	»	$a=4,150$ $c/a=0,998$	235
5	$(Pb, Ba)SnO_3$	»	—	
6	$NaTaO_3$	»	$a=5,5239$ $b=3,8831$ $c=5,4778$	475 (?)
7	$KTaO_3$	»	$a=3,9885$	—260
8	$NaNbO_3$	»	$a=2\cdot3,921$ $b=4\cdot3,885$, $\beta=90°10'$ $c=2\cdot3,921$	640, 518, 470, 360
9	$KNbO_3$	»	$a=4,045$, $b=3,984$, $\beta=90°21'$ $c=4,045$	435, 225, —10
10	$PbHfO_3$	»	$a=4,136$ $c/a=0,991$	215, 163
11	$LiTaO_3$	Ильменит	$a=5,49$, $\alpha=56°30'$	>450
12	$LiNbO_3$	»	$a=5,47$ $\alpha=55°43'$	>450
13	WO_3	Трехокись рения	$a=7,274$ $b=7,501$, $\beta=89°56'$ $c=3,824$	740, —50
14	$Cd_2Nb_2O_7$	Пирохлор	—	—90, —190
15	$Sr_2Ta_2O_7$	—	—	—90, —190
16	$PbNb_2O_6$	—	—	570
17	$PbTa_2O_6$	—	—	260

суется с большим квадрупольным взаимодействием в тетрагональной фазе и наличием отдельных магнитных резонансных линий в кубической фазе.

Монокристаллы $NaNbO_3$ выращивались из расплава Na_2CO_3 и Nb_2O_5, причем в качестве флюса применялся фтористый натрий [103]. В монокристаллах $NaNbO_3$ оптически наблюдаются четыре фазовых перехода при 360, 470, 518 и 640° [107]. Ниже 360° структура кристалла орторомбическая, выше 640° — кубическая, в интервале температур 360 ÷ 640° — псевдотетрагональная. Не все фазовые переходы удается обнаружить рентгенографическим методом. На рентгенограммах имеются дополнительные сверхструктурные линии. Структура $NaNbO_3$ довольно подробно изучалась также Вузденом, который показал [108], что ионы ниобия при комнатной температуре смещаются в противоположных направлениях вдоль оси a на 0,11 Å.

В точках фазовых переходов Гросс и Никольсон [107] наблюдали изменения ε монокристаллов: при 360° диэлектрическая проницаемость изменяется скачком, при 518 и 640° — весьма незначительно. Вначале у $NaNbO_3$ не удавалось обнаружить петель гистерезиса и поэтому ниобат натрия относили к антисегнетоэлектрикам. Гросс и Никольсон показали, что в зависимости от направления и величины поля в определенном интервале температур могут наблюдаться как обычные петли гистерезиса, так и двойные петли, характерные для антисегнетоэлектриков. Таким образом ниобат натрия обладает сегнетоэлектрическими и антисегнетоэлектрическими свойствами. Весьма малые искажения структуры и незначительные изменения ε при 518 и 640° не исключают возможности предположения, что выше 360° ниобат натрия становится параэлектриком. Наблюдаемые переходы в $NaNbO_3$ при 518 и 640° аналогичны переходам в (Ca, Sr)TiO_3 и связаны с малым размером иона натрия. Эта точка зрения была недавно высказана Крайник.

В табл. 7 приводятся температуры фазовых переходов, структура и параметры ячеек новых сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков.

IV. Новые сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики с водородной связью

Сегнетоэлектрики, содержащие водород, исследовались менее интенсивно, чем сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа. Несмотря на это, за последние годы были открыты сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические свойства у ряда кристаллов с водородной связью.

1. $NH_4H_2PO_4$ и $ND_4D_2PO_4$

Мэзон и Маттиас [109], исследуя диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие свойства дигидрофосфата аммония и дейтерий-замещенного дигидрофосфата аммония, высказали предположение, что оба соединения являются антисегнетоэлектриками. Эти кристаллы имеют тетрагональную структуру при комнатной температуре, а ниже температуры перехода —орторомбическую. В точках перехода при —125° для $NH_4H_2PO_4$ и при —31° для $ND_4D_2PO_4$ наблюдается резкое изменение свойств кристаллов по оси a и поглощается при нагревании большая скрытая теплота перехода, но при $T<\theta$ петель гистерезиса не обнаружено. Авторы предполагают, что антисегнетоэлектрическая ось лежит вдоль одной из кристаллографических осей a.

2. CsH_2AsO_4

О сегнетоэлектрических свойствах всех тетрагональных дигидрофосфатов и дигидроарсенатов K, Rb и Cs было известно ранее, за исключением дигидроарсената цезия. В 1953 г. Фразер и Пепинский [110] обна-

ружили, что дигидроарсенат цезия также является сегнетоэлектриком с точкой перехода —130°. При $T<\theta$ наблюдаются типичные петли гистерезиса.

Рассмотрение свойств других сегнетоэлектрических дигидроарсенатов и дигидрофосфатов позволяет сделать некоторые обобщения: чем больше щелочный катион, тем выше точка перехода и тем меньше диэлектрическая проницаемость. В табл. 8 приводятся температуры фазовых переходов в фосфатах и арсенатах.

Таблица 8

Температуры фазовых переходов в фосфатах и арсенатах щелочных элементов

Химические формулы	Температуры перехода, °C
KH_2PO_4	—150
RbH_2PO_4	—125
KH_2AsO_4	—178
RbH_2AsO_4	—160
CsH_2AsO_4	—130

3. $(NH_4)_2H_3JO_6$

В тетрагональном двузамещенном периодате аммония происходит, по данным Баертши [111], в интервале температур $-20 \div -30°$ фазовый переход, связанный с наличием выраженной диэлектрической аномалии. Скрытая теплота перехода достигает 350 кал моль$^{-1}$. Однако петли гистерезиса при $T<\theta$ обнаружены не были, поэтому Буш, Кенциг и Мейер [112] высказали предположение о том, что это соединение является антисегнетоэлектриком. Данное соображение подтверждается тем, что при $T<\theta$ на рентгенограммах появляются сверхструктурные линии. Периоды идентичности в направлении, перпендикулярном к тригональной оси, удваиваются.

4. $Ag_2H_3JO_6$

Гренихер, Мейер и Петтер [113] обнаружили, что двузамещенный периодат серебра также является антисегнетоэлектриком.

5. $LiNH_4C_4H_4O_6 \cdot H_2O$ и $LiTlC_4H_4O_6 \cdot H_2O$

Сегнетоэлектрические свойства литиево-аммониевого тартрата были обнаружены Мерцем [114], а также Маттиасом и Хульмом [115]. Эта соль имеет орторомбическую структуру при $t \approx 20°$. Диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре по всем трем осям мала. При понижении температуры ε_a и ε_c изменяются очень мало, а ε_b переходит через острый максимум при —167°. Спонтанная поляризация при низких температурах равна $0{,}21 \cdot 10^{-6}$ C см$^{-2}$. При комнатной температуре пьезомодуль достаточно велик: $d_{25} = 20 \cdot 10^{-8}$ ед. CGSE, а в точке перехода увеличивается $(10\,000 \div 20\,000) \cdot 10^{-8}$ ед. CGSE.

Литиево-аммониевый тартрат имеет некоторые особенности по сравнению с сегнетовой солью: спонтанная поляризация в $LiNH_4C_4H_4O_6 \cdot H_2O$ направлена по оси b, а в сегнетовой соли — по оси a; в этом сегнетоэлектрике обнаружен только один фазовый переход. Вместо четырех «молекул» воды, как у сегнетовой соли, в литиево-аммониевом тартрате имеется одна «молекула» воды.

Возникновение спонтанной поляризации при весьма низких температурах ($\sim 10°$ K) в $LiTlC_4H_4O_6 \cdot H_2O$ было обнаружено Маттиасом и Хульмом [115]. Спонтанная поляризация в этом кристалле направлена по оси a и при 1,3° K равна примерно $0{,}14 \cdot 10^{-6}$ C см$^{-2}$.

6. $(CN_3H_6)Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Новый класс сегнетоэлектриков с водородной связью был недавно обнаружен Халденом, Маттиасом, Мерцем и Ремейка [116]. Гуанидинин-алюминий-сульфат-гексагидрат является сегнетоэлектриком в широком ин

тервале температур. Это первый сегнетоэлектрик с водородной связью, имеющий точку перехода в области высоких температур ($200 \div 300°$). Авторы отмечают, что выше 100° кристалл начинает терять кристаллизационную воду. Кристалл имеет тригональную структуру. Сегнетоэлектрическими осями являются тригональные оси. Пространственная группа $C_{3v}(2)—P—31m$, и элементарная ячейка содержит три «молекулы». Этот сегнетоэлектрик легко выращивается из водных растворов обычным методом.

Таблица 9

Температура фазовых переходов некоторых сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков с водородной связью

Химическая формула	Температура фазовых переходов, °C
$NH_4H_2PO_4$	—125
$ND_4D_2PO_4$	—31
CsH_2AsO_4	—130
$(NH_4)_2H_3JO_6$	$-20 \div -30$
$Ag_2H_3JO_6$	—46
$LiNH_4C_4H_4O_6 \cdot H_2O$	—167
$LiTlC_4H_4O_6 \cdot H_2O$	—263
$(CN_3H_6)Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$200 \div 300$

При комнатной температуре поляризация насыщения равна примерно $0{,}35 \cdot 10^{-6}$ C см$^{-2}$, а коэрцитивная сила—1500 V см$^{-1}$. С понижением температуры спонтанная поляризация и коэрцитивная сила увеличиваются. Петли гистерезиса являются симметричными и прямоугольными, поэтому кристалл, очевидно, будет представлять технический интерес. Кристалл отличается малой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon_{\parallel} = 15$, $\varepsilon_{\perp} = 5$).

Авторы пишут, что могут быть получены изоморфные кристаллы, в которых Al^{3+} замещается на Cr^{3+} и Ga^{3+}, $(SO_4)^{2-}$ на $(SeO_4)^{2-}$ и H_2O на D_2O.

В табл. 9 приводятся температуры фазовых переходов новых сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков с водородной связью.

В обзоре приводятся не все работы, посвященные исследованию сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков. Однако и из этого обзора следует, что последние десять лет проводилось интенсивное изучение сегнетоэлектрических явлений, которое значительно расширило наши представления об этом интересном классе явлений.

Цитированная литература

1. Курчатов И. В., Сегнетоэлектрики. — ГТТИ, М. — Л., 1933.
2. Вул Б. М., Гольдман И. М., ДАН СССР, 46, 154 (1945); 49, 179 (1945); 51, 21 (1946).
3. Вул Б. М., Электричество, 3, 12 (1946).
4. Ржанов А. В., УФН, 38, 461 (1949).
5. Kay H. F., Rep. Progr. Phys., 18, 230 (1955).
6. Blattner H., Matthias B., Merz W., Helv. Phys. Acta, 20, 225 (1947).
7. Remeika J. P., J. Am. Chem. Soc., 76, 940 (1954).
8. Shirane G., Pepinsky R., Frazer B. C., Acta Cryst., 9, 131 (1956).
9. Merz W. J., Phys. Rev., 76, 1221 (1949); 78, 52 (1950).
10. Merz W. J., Phys. Rev., 91, 513 (1953).
11. Merz W. J., Phys. Rev., 81, 1064 (1951).
12. Hulm J. K., Proc. Phys. Soc. (London), 63A, 1884 (1950).
13. Merz W. J., Phys. Rev., 78, 642 (1950).
14. Caspari M. E., Phys. Rev., 78, 341 (1950).
15. Caspari M. E., Merz W. J., Phys. Rev., 80, 1082 (1950).
16. Bond W. L., Mason W. P., McSkimin H. J., Phys. Rev., 82, 442 (1951).
17. Blattner H., Merz W., Helv. Phys. Acta, 21, 210 (1948).
18. Hippel A., Rev. Mod. Phys., 22, 221 (1950).
19. Merz W. J., Phys. Rev., 78, 52 (1950).
20. Megaw H. D., Trans. Farad. Soc., 42A, 224 (1946); Proc. Roy. Soc., A189, 261 (1947).
21. Kay H. F., Vousden P., Phil. Mag., 40, 1019 (1949).
22. Känzig W., Helv. Phys. Acta, 24, 175 (1951).
23. Рой Н. А., ДАН СССР, 81, 545 (1951).
24. Merz W. J., Phys. Rev., 95, 690 (1954).

25. Little E. A., Phys. Rev., 98, 978 (1955).
26. Гинзбург В. Л., ЖЭТФ, 15, 739 (1945); 19, 36 (1949).
27. Devonshire A. F., Phil. Mag., 40, 1040 (1949); 42, 1065 (1951).
28. Широбоков М. Я., Холоденко Л. П., ЖЭТФ, 21, 1239 (1951).
29. Холоденко Л. П., Широбоков М. Я., ЖЭТФ, 21, 1250 (1951).
30. Kittel C., Phys. Rev., 82, 729 (1951).
31. Смоленский Г. А., Пасынков Р. Е., ДАН СССР, 79, 431 (1951); ЖЭТФ, 24, 70; 25, 57 (1953).
32. Смоленский Г. А., Козловский В. Х., ЖЭТФ, 26, 684 (1954).
33. Mason W. P., Matthias B. T., Phys. Rev., 74, 1622 (1948).
34. Roberts S., Phys. Rev., 75, 989 (1949).
35. Jaynes E. T., Ferroelectricity. — Princeton University Press, 1953.
36. Мэзон, Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультраакустике. — ИЛ, М., 1952.
37. Богданов С. В., Диссертация.—ФИАН, 1950.
38. Глауберман А. Е., Лубченко А. Ф., ЖЭТФ, 23, 188 (1952).
39. Slater J. C., Phys. Rev., 78, 748 (1950).
40. Сканави Г. И., Физика диэлектриков. — ГИТТЛ, М. — Л., 1948.
41. Cohen M. H., Phys. Rev., 84, 368 (1951).
42. Cohen M. H., Phys. Rev., 84, 369 (1951).
43. Barret J. H., Phys. Rev., 86, 118 (1952).
44. Schweinler H. C., Phys. Rev., 87, 5 (1952).
45. Смоленский Г. А., Козловский В. Х., ЖТФ, 23, 445 (1953).
46. Ewald P. P., Ann. Phys., 64, 253 (1921).
47. Jaynes E. T., Wigner E. P., Phys. Rev., 79, 213 (1950).
48. Van Santen J. H., de Boer F., Nature, 163, 957 (1949).
49. Van Santen J. H., Janker G. H., Philips Res. Rep., 3, 371 (1949).
50. Chockley W., Phys. Rev., 70, 105 (A) (1946); 73, 1273 (1948).
51. Hagedorn C. R., ZS. Phys., 133, 394 (1952).
52. Madelung E., Phys. ZS., 19, 524 (1918).
53. Смоленский Г. А., ДАН СССР, 70, 405 (1950); 85, 985 (1952); ЖТФ, 20, 137 (1950); 21, 1045 (1951).
54. Hulm J. K., Proc. Phys. Soc., 63, 1184 (1950).
55. Shirane G., Hoshino S., Suzuki K., Phys. Rev., 80, 1105 (1950).
56. Jonker G. H., Van Santen J., Chemisch Weekblad, 43, 672 (1947).
57. Shirane G., Sawaguchi E., Phys. Rev., 81, 458 (1951).
57a. Kobayashi J., Ueda R., Phys. Rev., 99, 1900 (1955).
58. Беляев И. Н., Ходаков А. Л., ЖЭТФ, 22, 376 (1952).
59. Фесенко Е. Г., ДАН СССР, 88, 785 (1953).
60. Блохин М. А., ДАН СССР, 95, 1165 (1954).
61. Naray-Szabo J., Naturwiss., 31, 202 (1943).
62. Roberts S., J. Amer. Cer. Soc., 33, 63 (1950).
63. Hoffman A., ZS. Phys. Chem., 1328, 65 (1935).
64. Megaw H. D., Proc. Phys. Soc., 58, 133 (1946).
65. Ueda R., Shirane G., Phys. Soc. Japan, 6, *3*, 209 (1951).
66. Sawaguchi E., J. Phys. Soc. Japan, 7, *1*, 110 (1952); 8, *5*, 615 (1953).
67. Sawaguchi E., Maniwa H., Hoshino S., Phys. Rev., 83, *5*, 1078 (1951).
68. Roberts S., Phys. Rev., 83, *5*, 1078 (1951).
69. Веневцев Ю. Н., Диссертация. — МИФИ, М., 1955.
70. Shirane G., Phys. Rev., 84, 854 (1951); 86, 219 (1952).
71. Shirane G., Sawaguchi E., Takagi Y., Phys. Rev., 84, 476 (1951).
72. Shirane G., Pepinsky R., Phys. Rev., 91, 812 (1953).
73. Уразов Г. Г., Сперанская Е. И., Гуляницкая З. Ф., Тезисы докладов и выступлений на III Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу. — Изд. АН СССР, М., 1955.
74. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., ДАН СССР, 97, 237 (1954).
75. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Калинина А. М., Федотова Г. М., ЖТФ, 25, 2134 (1955).
76. Matthias B. T., Phys. Rev., 76, 430 (1949).
77. Ueda R., Ichinokawi T., Phys. Rev., 80, 1106 (1950).
78. Ueda R., Ichinokawi T., Phys. Rev., 82, 563 (1951).
79. Ueda R., Ichinokawi T., Phys. Soc. Japan, 6, 122 (1951).
80. Sawada S., Audo R., Nomura S., Phys. Rev., 82, 952 (1951).
81. Sawada S., Audo R., Nomura S., Phys. Rev., 84, 1054 (1951).
82. Matthias B. T., Wood E. A., Phys. Rev., 84, 1255 (1951).
83. Rhodes R. G., Nature, 170, 369 (1952).
84. Kehl W. L., Hay R. G., Wahl D., J. Appl. Phys., 23, 282 (1952).
85. Megaw H. D., Acta Cryst., 5, 739 (1952).
86. Ueda R., Kobayashi J., Phys. Rev., 91, 1565 (1953).
87. Goodman G., J. Amer. Cer. Soc., 30, 368 (1953).
88. Wainer E., Wentworth C., J. Amer. Cer. Soc., 35, 207 (1952).

89. Cook W. R., Jaffe H., Phys. Rev., 88, 1426 (1952).
90. Cook W. R., Jaffe H., Phys. Rev., 89, 1297 (1953).
91. Jona F., Shirane G., Pepinsky R., Phys. Rev., 98, 903 (1955).
92. Shirane G., Pepinsky R., Phys. Rev., 92, 504 (1953).
93. Hulm J. K., Phys. Rev., 92, 504 (1953).
94. Danner H., Pepinsky R., Phys. Rev., 99, 1215 (1955).
95. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., ДАН СССР, 108, *2*, 232 (1956).
96. Matthias B. T., Remeika J. P., Phys. Rev., 76, 1886 (1949).
97. Matthias B. T., Science, 113, 591 (1951).
98. Matthias B. T., Phys. Rev., 75, 117 (1949).
99. Vousden P., Acta Cryst., 4, 373 (1951).
100. Hulm J. K., Matthias B. T., Long E. A., Phys. Rev., 79, 885 (1950).
101. Matthias B. T., Phys. Rev., 75, 1771 (1949).
102. Pavlovic A., Pepinsky R., Phys. Rev., 93, 672 (1954).
103. Wood E. A., Acta Cryst., 4, 353 (1951).
104. Triebwasser S., Halpern T., Phys. Rev., 98, 1562 (1955).
105. Triebwasser S., Phys. Rev., 101, 993 (1956).
106. Cotts R. M., Knight W. D., Phys. Rev., 96, 1285 (1954).
107. Gross L. E., Nicholson B. J., Phil. Mag., 46, 453 (1955).
108. Vousden P., Acta Cryst., 4, 545 (1951).
109. Mason W. P., Matthias B. T., Phys. Rev., 88, 477 (1952).
110. Frazer B. C., Pepinsky R., Phys. Rev., 91, 212 (1953).
111. Baertschi P., Helv. Phys. Acta, 18, 267 (1945).
112. Busch G., Känzig W., Meier W. M., Helv. Phys. Acta, 26, 385 (1953).
113. Gränicher H., Meier W. M., Petter W., Helv. Phys. Acta, 27, 216 (1954).
114. Merz W. J., Phys. Rev., 82, *4*, 562 (1951).
115. Matthias B. T., Hulm J. K., Phys. Rev., 82, *1*, 108 (1951).
116. Holden A. N., Matthias B. T., Merz W. J., Remeika J. P., Phys. Rev., 58, 546 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

И. С. ЖЕЛУДЕВ и Л. А. ШУВАЛОВ

ОРИЕНТАЦИЯ ДОМЕНОВ И МАКРОСИММЕТРИЯ СВОЙСТВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Введение

Характерной особенностью всех сегнетоэлектрических кристаллов является наличие особого температурного интервала, ограниченного с одной или двух сторон,— сегнетоэлектрической области. Граница этой области, так называемая точка Кюри, есть температура фазового перехода. В ней кристалл испытывает полиморфное превращение и изменяет свою симметрию, становясь внутри области сегнетоэлектриком. Основные специфические свойства кристалла в сегнетоэлектрическом состоянии определяются наличием у него спонтанной внутренней поляризации и разбиением монокристалла на домены — области, в которых спонтанная поляризация всех элементарных ячеек имеет одно и то же направление.

Разбиение монокристалла на домены нетрудно качественно объяснить, исходя из энергетических соображений. Монокристалл, становясь спонтанно поляризованным, преобретает некоторую энергию электростатического поля, созданного этой поляризацией. Всякое уменьшение этой электростатической энергии, естественно, уменьшает энергию кристалла в целом. Разбиение кристалла на домены как раз и уменьшает это внешнее поле и его электростатическую энергию, переводя кристалл в энергетически более выгодное состояние. Разбиение на домены сопровождается образованием доменных границ (стенок), на что затрачивается некоторая энергия; однако при не слишком малых размерах доменов эта энергия много меньше, чем энергия, освобождаемая при уменьшении внешнего поля. Энергия внешнего поля, созданного объемной поляризацией, пропорциональна кубу линейного размера домена, а энергия доменных стенок пропорциональна квадрату линейного размера домена, поэтому разбиение продолжается до тех пор, пока не будет достигнут столь малый размер доменов, при котором затраченная на образование стенок энергия становится равной энергии, высвободившейся за счет уменьшения внешнего поля. Это — критический размер доменов, соответствующий минимуму свободной энергии кристалла. При этом суммарная (макроскопическая) поляризация кристалла оказывается статистически равной нулю.

Здесь мы не упомянули о том, что при разбиении на домены очень часто энергия тратится еще и на деформацию (двойниковые повороты, сдвиги и т. д.). Для принципиального объяснения это не играет роли, но на критических размерах доменов это, естественно, сказывается. Этим, повидимому, можно объяснить, что 180°-ные домены в $BaTiO_3$ более мелки, чем 90°-ные, которые даже сами разбиваются на 180°-ные домены. При образовании 180°-ных доменов нет деформации кристалла, образование 90°-ных—сопровождается сдвиговыми деформациями.

Следует отметить, что у сегнетоэлектриков при разбиении кристалла на домены нет необходимости в появлении замыкающих областей, как это имеет место у ферромагнетиков. Существование свободных зарядов позволяет скомпенсировать за счет их оседания из окружающей среды небольшие микрополя на поверхности полидоменного кристалла. Это же объясняет,

почему у сегнетоэлектрических кристаллов несравненно чаще, чем у ферромагнитных кристаллов, бывают крупные монодоменные блоки.

Статистическое равенство нулю суммарной (макроскопической) поляризации монокристалла могло бы получиться и при беспорядочном распределении доменов по всем направлениям, подобно кристаллитам в поликристалле. Однако в действительности ориентация доменов в сегнетоэлектрических кристаллах, несмотря на все бесконечное многообразие конкретного (достаточно хорошо изученного) доменного строения, подчиняется строгим, вполне определенным закономерностям, различным для кристаллов различных типов, но имеющим и общие черты.

Попытаемся сформулировать общие закономерности ориентации доменов для всех сегнетоэлектрических кристаллов.

Два типа сегнетоэлектрических кристаллов и зависимость ориентации доменов от симметрии исходной, несегнетоэлектрической фазы

Прежде всего следует указать, что характер доменной структуры и ориентация доменов зависят от числа осей спонтанной поляризации у кристалла. (Ось спонтанной поляризации, или сегнетоэлектрическая ось, кристалла,— это кристаллографическая прямая, вдоль которой во взаимно противоположных направлениях, а в случае полярной прямой — в одном направлении, о чем подробнее будет сказано ниже, возникает или может возникнуть спонтанная поляризация ячейки кристалла в сегнетоэлектрической фазе.) Число таких осей различно у различных кристаллов. Так, у сегнетовой соли и KH_2PO_4 такая ось одна (ось X и ось Z соответственно); у перовскитовых сегнетоэлектриков в тетрагональной модификации ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $KNbO_3$ и др.) таких осей три, в ромбической модификации ($BaTiO_3$ и $KNbO_3$) таких осей шесть, в ромбоэдрической модификации — четыре. По этому признаку можно все сегнетоэлектрические кристаллы разделить аналогично ферромагнетикам на две группы: электрически одноосные и электрически многоосные.

Такое разделение отнюдь не формально. Действительно, таким образом мы, во-первых, отделяем кристаллы, у которых возможно только простейшее — антипараллельное — расположение доменов и только 180°-ные границы (одноосные кристаллы), от кристаллов, у которых уже в силу равноправности нескольких направлений спонтанной поляризации возникает тенденция к усложненному двойникованию доменов и поэтому домены ориентированы более разнообразно, доменная структура значительно сложнее и возможны наряду со 180°-ными границами 90°-ные и другие границы (многоосные кристаллы).

Во-вторых, это разделение имеет глубокий смысл и в отношении других важнейших свойств сегнетоэлектрических кристаллов, в первую очередь в отношении характера кривых поляризации. У электрически одноосных кристаллов имеет место только «продольная инверсия» (если пользоваться терминологией ферромагнетизма), т. е. смещение 180°-ных доменных границ. У электрически многоосных кристаллов, наряду с продольной инверсией, имеет место поперечная инверсия; причем у некоторых типов многоосных кристаллов, например у ромбических и ромбоэдрических перовскитовых сегнетоэлектриков, должны иметь место несколько различных поперечных инверсий (так же как и продольных) *. Так же как у ферромагнетиков, у многоосных (например перовскитовых) сегнетоэлектриков смещение 180°-ных границ (продольная инверсия) идет со значительно меньшей затратой энергии, чем смещение 90°-ных границ и другие

* Аналогичный случай для ромбоэдрического ферромагнетика Ni недавно рассмотрел Акулов [1].

виды поперечной инверсии, так как последние сопровождаются деформацией решетки *. Поэтому при слабых полях идет смещение 180°-ных границ, а при сильных полях — поперечная инверсия; конечно, в реальном кристалле эти процессы могут накладываться один на другой, и на кривой поляризации не всегда можно будет выделить участки, соответствующие каждому процессу в чистом виде. В случае нескольких видов продольной и поперечной инверсии процесс поляризации должен происходить еще сложнее; он, по-видимому, еще никем детально не изучался.

Различием в процессах смещения 180°-ных и 90°-ных доменных границ у тетрагонального $BaTiO_3$ (электрически трехосного) объясняется эффект, наблюдавшийся Ржановым в 1949 г. [2]. Ржанов нашел, что при наложении слабого поля после наложения и снятия сильного поля петля гистерезиса стала более ярко выражена (увеличилась поляризация) по сравнению с простым наложением слабого поля. Этот эффект объясняется тем, что при простом наложении слабого поля домены с осью спонтанной поляризации под углом 90° к полю в процессе поляризации не участвуют. После наложения сильного поля, когда произойдет поперечная инверсия, при повторном наложении слабого поля уже все домены участвуют в процессе поляризации.

Недавно Литтл [3] подробно рассмотрела различие в образовании и движении 180°-ных и 90°-ных границ, которое имеет место у тетрагонального $BaTiO_3$, а Мак-Куори [4], исходя из опытов Литтл и различия в энергиях, связанных с движением 180°-ных и 90°-ных границ, высказал мысль, что старение кристаллов и керамик $BaTiO_3$ объясняется возвратом 90°-ных доменов в исходное положение, что кажется достаточно вероятным.

Все указанные более или менее сложные процессы и целый ряд других не имеют места в случае электрически одноосных кристаллов. Итак, можно утверждать, что доменная структура, ее поведение и ряд важнейших свойств сегнетоэлектрических монокристаллов существенно зависят от типа кристалла — числа у него осей спонтанной поляризации. Число же это определяется симметрией исходного, несегнетоэлектрического состояния, точнее—числом одинаковых осей, переводящихся одна в другую при помощи элементов симметрии исходной, несегнетоэлектрической фазы, причем таких осей, вдоль которых появляется спонтанная поляризация у разных ячеек в сегнетоэлектрической области.

У ряда сегнетоэлектрических кристаллов в несегнетоэлектрической фазе имеется несколько разных групп одинаковых осей (группа, в частности, может состоять и из одной оси, если эта ось особенная), оказывающихся возможными сегнетоэлектрическими осями. У таких кристаллов (например у $BaTiO_3$) соответственно может быть несколько сегнетоэлектрических фаз. Естественно, что доменная структура в каждой фазе зависит от того, вдоль осей какой из этих групп возникает спонтанная поляризация в данной фазе.

Таким образом, мы приходим к выводу, что ориентация доменов и, следовательно, общий характер доменной структуры определяются симметрией кристалла в исходной, несегнетоэлектрической фазе и тем, вдоль каких направлений исходной фазы возникает спонтанная поляризация в рассматриваемой сегнетоэлектрической фазе.

Макросимметрия полидоменного кристалла

Упорядоченная ориентация доменов вдоль одной или нескольких осей спонтанной поляризации (соответственно в случае одноосных или многоосных кристаллов) приводит к тому, что полидоменный кристалл по сути

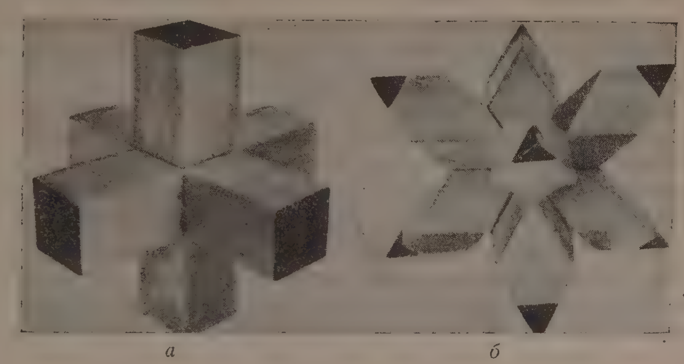
* Отметим, что у электрически одноосных кристаллов сегнетовой соли и KH_2PO_4 смещение 180°-ных стенок происходит, в отличие от аналогичного процесса у $BaTiO_3$, с деформацией решетки, поэтому оно должно требовать сравнительно большей энергии.

дела становится полисинтетическим двойником (или своеобразной текстурой с осями конечного порядка), а домены — компонентами этого двойника. Элементами двойникования при этом становятся утраченные при переходе в сегнетоэлектрическую фазу элементы симметрии, имевшиеся у кристалла в исходной, несегнетоэлектрической фазе. Это характерно для обратимых фазовых переходов, к которым относятся и сегнетоэлектрические переходы.

В итоге полидоменный кристалл по своей статистически усредненной макросимметрии возвращается к симметрии исходной, несегнетоэлектрической фазы *. Это и понятно, так как при отсутствии искусственно выделенного направления (например путем наложения электрического поля) кристалл при переходе в сегнетоэлектрическую фазу, разбиваясь на домены, стремится сохранить свою прежнюю форму, что связано с наименьшей затратой энергии.



Рис. 1



а *б*

Рис. 2

Рис. 1. Модель статистической совокупности доменов сегнетовой соли. (Выходы положительных концов векторов P_s зачернены)

Рис. 2. Модели статистической совокупности доменов $BaTiO_3$: *а* — тетрагональная модификация, *б* — ромбоэдрическая модификация. (Выходы положительных концов векторов P_s зачернены)

Возвращение полидоменного кристалла к симметрии исходной, несегнетоэлектрической фазы особенно наглядно можно видеть при рассмотрении формальных двойников, составленных из равных доменов (элементарных ячеек) всех возможных ориентаций для данной сегнетоэлектрической фазы данного кристалла (рис. 1—2).

Отметим, что при двойниковании доменов должно выполняться при их сочленении не только геометрическое условие согласования с элементами симметрии исходной фазы, но и электрическое условие незаряженности границ доменов. Поэтому, например, двойникование 90°-ных доменов у $BaTiO_3$ происходит так, что положительный конец оси спонтанной поляризации одного домена сочленяется с отрицательным концом оси спонтанной поляризации другого домена. Если же исходить из одного лишь условия незаряженности сочленяющихся доменных границ, то можно прийти к ошибке. Так, казалось бы, у тетрагонального $BaTiO_3$, наряду с двойниковой плоскостью (доменной границей) (110), могла бы быть двойниковая плоскость (111), так как любые ее сечения плоскостью (001) дают 45°-ную незаряженную границу. Однако такой плоскости симметрии нет у исходного, кубического кристалла, поэтому она невозможна.

Возвращение полидоменного кристалла по своей макросимметрии к симметрии исходной, несегнетоэлектрической фазы относится не только

* Для кристаллов сегнетовой соли этот факт, отмеченный Чернышевой [5], был нами недавно подробно рассмотрен [6].

к поляризации и внешней форме, но и ко всем физическим свойствам кристалла, взятого как целое. Следовательно, если кристалл в исходной, несегнетоэлектрической фазе, например, не обладал пьезоэлектрическими свойствами, то и полидоменный кристалл обладать ими не будет (пример — $BaTiO_3$). Если же кристалл в исходной, несегнетоэлектрической фазе обладал пьезоэлектрическими свойствами, то он будет обладать ими и в сегнетоэлектрической области, будучи полидоменным (пример — сегнетова соль). У кристалла сегнетовой соли, являющегося «мягким» сегнетоэлектриком, не сохраняющим поляризованного состояния и легко возвращающимся к полидоменному состоянию, только потому и могут использоваться пьезоэлектрические свойства, что он в исходном, несегнетоэлектрическом, а следовательно и в полидоменном сегнетоэлектрическом, состоянии обладает пьезоэлектрическими свойствами.

Возвращение полидоменного кристалла по симметрии своих физических свойств к симметрии исходной, несегнетоэлектрической фазы было строго показано нами на примере кристалла сегнетовой соли [6]; аналогичное доказательство может быть проведено для любого сегнетоэлектрического кристалла.

Следует подчеркнуть, что рассмотренное утверждение относится только к макроскопическим свойствам кристалла, свойствам кристалла как целого. Микроскопические же свойства кристалла, наблюдаемые, например, при оптическом или рентгеновском исследовании, естественно, соответствуют его симметрии в сегнетоэлектрической области.

Очевидно также, что указанный вывод справедлив статистически, в среднем. Отклонениями от него, в случае некоторой преимущественной ориентации доменов в кристалле, будут эффект униполярности, понижение симметрии и появление соответствующих пьезомодулей и т. п. Особенно это относится к случаю, когда мы имеем дело не с целым кристаллом, а с образцом, вырезанным из какой-либо одной пирамиды роста.

Итак, можно утверждать не только, что ориентация доменов и ряд важных свойств полидоменного кристалла определяются симметрией исходной, несегнетоэлектрической фазы и тем, в каких направлениях возникает спонтанная поляризация, но и что путем двойникования доменов полидоменный кристалл по макросимметрии формы и физических свойств возвращается к симметрии исходной, несегнетоэлектрической фазы. Поэтому из рассмотрения формального двойника, построенного из равных доменов в соответствии с возможными осями спонтанной поляризации и элементами симметрии, имевшимися у кристалла в исходной, несегнетоэлектрической фазе, можно найти все возможные ориентации доменов и направления их границ, т. е. общие законы доменной структуры для любого сегнетоэлектрического кристалла и симметрию его макроскопических свойств в полидоменном состоянии. Но для этого надо знать симметрию исходной, несегнетоэлектрической фазы и направление оси (или одной из групп осей) спонтанной поляризации. Так, например, для кристаллов $BaTiO_3$ и то и другое известно, и поэтому из рассмотрения построенных формальных двойников легко предсказать наличие 70°32′-ных, 109°28′-ных и 180°-ных доменных границ у ромбоэдрического $BaTiO_3$ (см. рис. 2, *б*) и наличие 60°-ных, 90°-ных, 120°-ных и 180°-ных границ у ромбического $BaTiO_3$ и ориентацию этих границ относительно ребер произвольно вырезанной кристаллической пластинки.

Ряды возможных сегнетоэлектрических фазовых переходов

В свете рассмотренной определяющей роли симметрии исходной, несегнетоэлектрической фазы в ориентации доменов у полидоменного кристалла в сегнетоэлектрической фазе естественно попытаться установить все возможные сегнетоэлектрические фазовые переходы для всех классов

кристаллов, что несомненно представляет и более широкий интерес, так как это позволит сделать выводы и предсказания не только относительно ориентации доменов.

Несмотря на то, что число известных сегнетоэлектрических кристаллов превышает тридцать, число различных известных сегнетоэлектрических фазовых превращений не велико. Они все сопровождаются изменением симметрии кристалла и переходом его в другой кристаллографический класс, что показано в табл. 1.

Таблица 1

Изменение симметрии кристаллов при сегнетоэлектрических фазовых переходах

Ряд KH_2PO_4 и ему изоморфных сегнетоэлектриков	Ряд сегнетовой соли и ей изоморфных сегнетоэлектриков	Ряд $BaTiO_3$ и других перовскитовых сегнетоэлектриков	«Ряд» ильменитовых сегнетоэлектриков	«Ряд» гуанидин-алюминий сульфата и ему изоморфных сегнетоэлектриков
$\bar{4}\cdot m$	2:2	$\bar{6}/4$	$\bar{6}$	
↑↓	↑↓	↑↓		
$2\cdot m$	2	$4\cdot m$		$3\cdot m$
		↑↓		
		$2\cdot m$		
		↑↓		
		$3\cdot m$		

Из рассмотрения таблицы нетрудно видеть, что у всех кристаллов изменение симметрии при сегнетоэлектрических фазовых переходах может быть объяснено одинаково: на границе сегнетоэлектрической области элементарная ячейка кристалла при возникновении спонтанной поляризации испытывает за счет нее спонтанную электрострикционную деформацию, если в несегнетоэлектрической фазе кристалл не обладал пьезоэлектрическими свойствами, или спонтанную пьезоэлектрическую деформацию, если в исходной, несегнетоэлектрической фазе кристалл был пьезоэлектриком. Очевидно, что в последнем случае эффект электрострикции может не учитываться, так как он всегда много меньше пьезоэффекта; к тому же, как легко убедиться, электрострикционная деформация привела бы к такому же изменению симметрии, что и пьезоэлектрическая.

Спонтанно деформированная ячейка изменяет свою симметрию в сторону ее понижения. Такую же симметрию будет иметь отдельный домен и весь кристалл, если он монодоменный. Хотя спонтанная деформация всегда очень невелика, она имеет принципиальное значение, так как именно ею определяется класс, в который переходит кристалл в сегнетоэлектрической области. При этом монодоменный кристалл в силу наличия у него особенной полярной оси (оси спонтанной поляризации) должен относиться к одному из десяти так называемых пироэлектрических классов, так как только эти классы имеют особенную полярную ось.

Подчеркнем здесь очень важное обстоятельство, хорошо видное на примере фазовых переходов в $BaTiO_3$. В случае нескольких сегнетоэлектрических переходов, имеющих место у одного кристалла, каждый раз спонтанная деформация (так же как и рассмотренные выше общие закономерности доменной структуры) определяется не симметрией предыдущей, более высоко температурной фазы, а, как уже отмечалось, симметрией исходной несегнетоэлектрической фазы. Это является характерным для всех сегнетоэлектрических кристаллов, имеющих несколько сегнетоэлектрических фаз. Такой вывод понятен, ибо порядок следования сегнетоэлектрических фаз не является строго постоянным. Так, например, чистый $BaTiO_3$

имеет переходы $\overline{6}/4 \leftrightarrow 4 \cdot m \leftrightarrow 2 \cdot m \leftrightarrow 3 \cdot m$; известно, однако, что $BaTiO_3$ в смешанном растворе с другими кристаллами типа перовскита может даватьпереходы $\overline{6}/4 \leftrightarrow 4 \cdot m \leftrightarrow 3 \cdot m$ и $\overline{6}/4 \leftrightarrow 3 \cdot m \leftrightarrow 2m$. Поэтому ясно, что не может модификация с симметрией $4 \cdot m$ определять свойства модификации $2 \cdot m$ или модификация $2 \cdot m$ определять свойства фазы $3 \cdot m$. Свойства всех сегнетоэлектрических фаз должны определяться исходной, несегнетоэлектрической фазой.

Рассмотрим несколько примеров. У сегнетовой соли спонтанная поляризация появляется вдоль ромбической оси X. За счет единственного связанного со спонтанной поляризацией пьезомодуля d_{14} происходит спонтанный сдвиг ячейки вокруг оси X, и ячейка (а с ней и монодоменный кристалл) становится моноклинной. У тетрагонального $BaTiO_3$ спонтанная поляризация появляется вдоль ребра куба, например вдоль [001] (вдоль оси Z). Исходный, кубический кристалл не обладает пьезоэлектрическими свойствами. Поэтому за счет электрострикционных модулей $Q_{33} = Q_{11}$, $Q_{23} = Q_{13}$ и Q_{13} ячейка испытывает спонтанное растяжение вдоль оси Z и одинаковое поперечное сжатие вдоль осей X и Y и становится тетрагональной. У ромбического $BaTiO_3$ спонтанная поляризация направлена вдоль диагонали кубической грани (например вдоль [011]). Разлагая вектор спонтанной поляризации P_S на компоненты вдоль оси Y и оси Z, получаем, что кубическая ячейка будет испытывать сжатие вдоль оси X, описываемое модулем $0{,}5\,(Q_{12} + Q_{13})$, одинаковое растяжение вдоль осей Y и Z, описываемое модулем $0{,}5\,(Q_{22} + Q_{23}) = 0{,}5\,(Q_{11} + Q_{13})$ и модулем $0{,}5\,(Q_{33} + Q_{32}) = 0{,}5\,(Q_{11} + Q_{13})$, и, наконец, сдвиг вокруг оси X, описываемый модулем $0{,}5\,Q_{44}$ (появляющийся за счет $0{,}5\, P_{SY} \cdot P_{SZ}$). В результате ячейка становится ромбической. У ромбоэдрического $BaTiO_3$ спонтанная поляризация появляется вдоль объемной диагонали куба (например вдоль [111]).

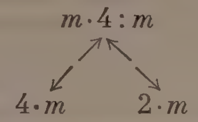
Раскладывая P_S на компоненты вдоль осей X, Y и Z, мы получаем, что ячейка будет испытывать одинаковые продольные деформации вдоль всех трех осей, описываемые модулем $0{,}333\,(Q_{11} + Q_{12} + Q_{13})$ ввиду равенства модулей $Q_{11} = Q_{22} = Q_{33}$ и $Q_{12} = Q_{13} = Q_{23}$ и одинаковые сдвиги вокруг всех трех осей, описываемые модулем $0{,}333\ Q_{44}$, ввиду равенства $Q_{44} = Q_{55} = Q_{66}$. Таким образом, кубическая ячейка становится ромбоэдрической, а вместе с ней и монодоменный кристалл. Реальные спонтанные деформации во всех рассмотренных примерах полностью совпадают с описанной картиной.

Итак, можно утверждать, что всякий сегнетоэлектрический фазовый переход сопровождается на границе сегнетоэлектрической области спонтанной деформацией, приводящей к изменению симметрии кристалла, причем эта деформация обусловлена пьезоэффектом и (или) электрострикцией, связанными со спонтанной поляризацией, появляющейся у кристалла с исходной, несегнетоэлектрической симметрией. Ввиду этого оказывается возможным найти все сегнетоэлектрические превращения одних классов в другие. Для этого надо рассмотреть поочередно все 32 класса и установить, в какие классы они могут перейти при том или ином направлении оси спонтанной поляризации.

Рассмотрим, например, класс $m \cdot 4 : m$. Так как кристаллы этого класса не обладают пьезоэффектом, то спонтанная деформация у кристалла может произойти только за счет электрострикции. Если спонтанная поляризация у кристалла будет направлена вдоль оси 4-го порядка (оси Z), то за счет модулей Q_{13}, $Q_{23} = Q_{13}$ и Q_{33} ячейка будет испытывать продольное растяжение и одинаковое поперечное сжатие, т. е. останется тетрагональной, но из-за полярности оси Z пропадут все поперечные оси симметрии и плоскость симметрии. В итоге монодоменный кристалл из класса $m \cdot 4 : m$ перейдет в класс $4 \cdot m$. Если спонтанная поляризация будет направлена вдоль оси X (вдоль оси 2-го порядка), то за счет модулей Q_{11}, Q_{21} и Q_{31} ячейка будет удлиняться вдоль X и испытывать разные сжатия

вдоль осей Y и Z. В итоге кристалл из класса $m \cdot 4 : m$ перейдет в класс $2 \cdot m$. Тот же результат получится, если спонтанная поляризация будет направлена вдоль оси Y или вдоль диагонали XY. Если спонтанная поляризация будет направлена вдоль одной из плоскостей симметрии, но не совпадет ни с одной из осей симметрии, то деформация будет такова, что кристалл перейдет в класс m. Наконец, если спонтанная поляризация будет направлена вдоль произвольного направления, не совпадающего с осями и плоскостями симметрии, то кристалл из класса $m \cdot 4 : m$ перейдет в класс 1. Переходы в классы m и 1 мы не будем в дальнейшем рассматривать, так как эти переходы в практике не встречались, и притом они обладают слишком большой неопределенностью в выборе направления спонтанной поляризации; однако следует иметь в виду гипотетическую возможность переходов кристаллов всех классов в класс 1 и переходов из классов, имеющих плоскости симметрии, в класс m (см. [7]).

С учетом этого замечания мы получаем, что для исходного класса $m \cdot 4 : m$ возможны только следующие переходы

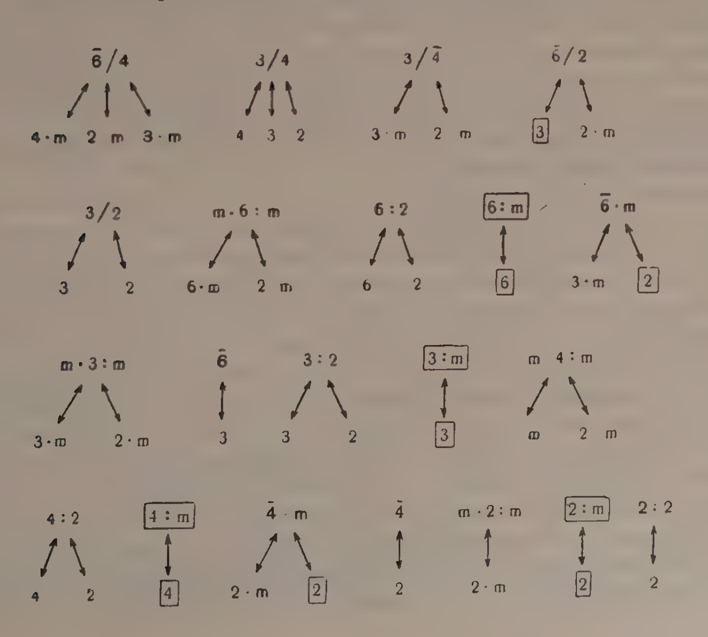


Если проделать эти же операции с классом $4 \cdot m$, то оказывается, что при направлении спонтанной поляризации вдоль оси Z ячейка испытывает растяжение вдоль оси Z и одинаковое поперечное сжатие вдоль осей X и Y, т. е. кристалл не изменяет своей симметрии, а следовательно, не испытывает сегнетоэлектрического перехода. Если спонтанная поляризация направлена вдоль других направлений, то кристалл перейдет в классы m или 1, которые мы решили не рассматривать, следовательно, класс $4 \cdot m$ не является исходным классом для сегнетоэлектрических превращений.

Рассматривая аналогично все остальные кристаллографические классы, мы получим следующую таблицу всех возможных сегнетоэлектрических фазовых переходов из одних классов в другие (табл. 2).

Таблица 2

Возможные сегнетоэлектрические фазовые переходы и сопровождающие их изменения симметрии



Никакие другие сегнетоэлектрические фазовые переходы, кроме указанных в табл. 2, невозможны. Сделаем два замечания.

Во-первых, табл. 2 можно получить более легким, но формальным путем при помощи известного принципа симметрии Кюри. По этому принципу группа симметрии следствия есть высшая подгруппа групп симметрии причины при заданном расположении элементов симметрии этих групп. (Мы приводим принцип Кюри в изложении Шубникова [8].) В данном случае группами симметрии причины будут группа симметрии формы роста кристалла в несегнетоэлектрической фазе и группа симметрии вектора $\mathbf{P}_s$ (группа симметрии неподвижного конуса). Группой симметрии следствия будет группа симметрии того класса, в который перейдет кристалл в результате появления спонтанной поляризации. Эта группа получится как совокупность всех общих элементов симметрии при наложении на многогранник, соответствующий группе формы роста кристалла, конуса в направлении оси спонтанной поляризации. Поступая таким образом, мы легко получим табл. 2.

Во-вторых, табл. 2 относится, вообще говоря, не только к сегнетоэлектрическим переходам, но может быть применена и для определения изменения симметрии кристалла при воздействии на него любого полярного вектора в любом направлении. Так, при помощи нее легко видеть, как изменится симметрия кристалла при получении из него электрета, или из кристалла какой симметрии и при каких воздействиях можно получить ячейку Керра и т. д.

Кристаллы одинаковых классов, встречающиеся в разных рядах табл. 2, отличаются друг от друга различной доменной структурой, прежде всего вследствие разного числа осей спонтанной поляризации. Если же число осей спонтанной поляризации и одинаково, доменная структура у них все равно различна, так как домены сдвойникованы в соответствии с элементами симметрии, имевшимися у исходных классов, а они различны в разных рядах превращения. Различие в доменной структуре сегнетоэлектрических кристаллов одного класса, но относящихся к различным рядам, позволяет чисто формально объяснить, например, почему кристалл KH_2PO_4 класса $2 \cdot m$ переходит в класс $\bar{4} \cdot m$, а не в класс $\bar{6}/4$ (через класс $4 \cdot m$), как кристаллы типа перовскита.

В переходах $m \cdot 3 : m \leftrightarrow 2 \cdot m$, $3 : 2 \leftrightarrow 2$ и $3/2 \leftrightarrow 3$ сегнетоэлектрическими осями оказываются полярные оси исходной, несегнетоэлектрической фазы. В этих случаях, как отмечалось выше, спонтанная поляризация может возникнуть только в одном направлении вдоль каждой из сегнетоэлектрических осей, а не во взаимно противоположных направлениях, как в подавляющем большинстве случаев. Поэтому, хотя, как правило, число направлений спонтанной поляризации равно удвоенному числу осей спонтанной поляризации, в трех случаях (практически не встречавшихся) число направлений равно числу осей.

Несколько переходов, содержащихся в табл. 2 (они выделены рамкой), таковы, что при помощи двойников полученного класса можно вернуться к симметрии исходного, несегнетоэлектрического класса только при условии, что в сегнетоэлектрической фазе кристалл содержит равное число компонент двойниковых правых и левых энантиоморфных форм. Такие переходы кажутся маловероятными.

У кристаллов средних сингоний сегнетоэлектрический фазовый переход с поляризацией, направленной вдоль оси высшего порядка, кажется более предпочтительным, чем переходы со спонтанной поляризацией, лежащей вдоль другого направления. Отметим также, что в табл. 2 содержатся переходы из классов кристаллов, обладающих пьезоэлектрическими свойствами, обусловленные спонтанной электрострикционной деформацией, а не только спонтанной пьезоэлектрической деформацией. Это будет в случае, если вектор $\mathbf{P}_S$ направлен вдоль оси Z для кристаллов исходных пьезоэлектрических классов, у которых нет пьезоэлектрических

свойств вдоль оси Z. Такого типа переходы на практике до сих пор не встречались.

Все известные переходы (они выделены в табл. 2 жирным шрифтом) полностью согласуются с табл. 2, а если не учитывать маловероятных переходов с появлением двух энантиоморфных форм, то таблица не дает и лишних переходов там, где достоверно известно, что таких переходов нет. Таблица, правда, не может предсказать очередность переходов в одном ряде сегнетоэлектрических превращений, но эта очередность, как уже отмечалось, не является неизменной и, следовательно, не носит принципиального характера. Таблица также не позволяет предсказать наличие нижней точки Кюри, как это есть у сегнетовой соли, или ее отсутствие, как это есть у KH_2PO_4, но таблица позволяет утверждать, что, если есть, например, второй сегнетоэлектрический переход в ряде $2:2 \leftrightarrow 2$, то он обязательно будет нижней точкой Кюри и переходом назад в класс $2:2$, так как никакие другие сегнетоэлектрические фазы, кроме единственной, в этом ряде не возможны, т. е. таблица позволяет однозначно указать число всех возможных сегнетоэлектрических фаз.

Таблица позволяет сделать и ряд других выводов и предсказаний. Мы видим из таблицы, что ни один из сегнетоэлектрических классов не является исходным классом для ряда сегнетоэлектрических превращений. Следовательно, верхняя точка Кюри с переходом в несегнетоэлектрическую фазу должна быть у каждого сегнетоэлектрического кристалла (если он до этого не разлагается).

Таблица позволяет однозначно предсказывать отсутствие новых сегнетоэлектрических переходов и предсказывать возможность их наличия. Выполняется ли эта возможность в действительности, необходимо, конечно, специально исследовать в каждом конкретном случае, на основании структуры кристалла. При этом таблица позволяет предсказать не просто возможность перехода, а возможность перехода в конкретный класс (если однозначно определен ряд сегнетоэлектрических превращений) или в крайнем случае (если ряд еще не известен) небольшое число вариантов такого перехода.

В ряде случаев таблица позволяет сделать точные утверждения о переходах. Так, о сегнетоэлектриках типа ильменита ($LiNbO_3$ и $LiTaO_3$) известно лишь, что они принадлежат к классу $\bar{6}$ [9]. Следовательно, у них возможна лишь одна сегнетоэлектрическая фаза с переходом $\bar{6} \leftrightarrow 3$. О вновь открытом сегнетоэлектрике гуанидиналюминийсульфате известно только, что он в сегнетоэлектрической фазе принадлежит к классу $3 \cdot m$. Никакие фазовые переходы у него не обнаружены [10]. В таблице класс $3 \cdot m$ содержится в нескольких рядах превращений. Так как известно, что кристалл гуанидиналюминийсульфата имеет форму гексагональных призм, то ясно, что он не может относиться к ряду, где исходным классом является кубический класс, так как он должен был бы тогда иметь форму куба; следовательно, кристалл должен принадлежать к ряду с исходным классом $m \cdot 3 : m$ или к ряду с исходным классом $\bar{6} \cdot m$ (что более вероятно) и тогда иметь только одну сегнетоэлектрическую фазу.

Рассмотренная таблица, когда ряд, к которому принадлежит данный кристалл, определен однозначно, позволяет предсказать ориентацию доменов и их границ и симметрию макроскопических свойств кристалла, исходя из изложенных выше положений об определяющей роли симметрии исходной, несегнетоэлектрической фазы. Так, кристалл гуанидиналюминийсульфата должен иметь только антипараллельное расположение доменов и в плоскости, параллельной оси Z, только 180°-ные границы. Поэтому для оптического обнаружения доменов, по-видимому, надо поступать аналогично тому, как действовал Мерц при обнаружении 180°-ных доменов у $BaTiO_3$ [10]. Полидоменный кристалл гуанидиналюминийсульфата, конечно, если он не униполярен, не должен обладать пьезоэффектом вообще, если кристалл принадлежит к ряду с исходным классом

$\bar{6} \cdot m$, или по крайней мере этим эффектом вдоль оси Z, если исходный класс $m \cdot 3 : m$.

Заключение

Проведенное кинематографирование фазовых переходов в монокристаллах $BaTiO_3$ [12] и исследование их свойств подтвердило сформулированные выше общие закономерности ориентации доменов и их границ в полидоменных сегнетоэлектрических монокристаллах, а также вывод относительно макросимметрии их физических свойств, несмотря на разнообразие и большую сложность реальной доменной структуры.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Акулов Н. С., ДАН СССР, 106, 31 (1956).
2. Ржанов А. В., ЖЭТФ, 19, 335 (1949).
3. Little E. A., Phys. Rev., 98, 978 (1955).
4. McQuarrie M., J. Amer. Cer. Soc., 39, 2, 54 (1956).
5. Чернышева М. А., Диссертация. — Институт кристаллографии АН СССР, М., 1955.
6. Желудев И. С., Шувалов Л. А., Труды Института кристаллографии АН СССР, вып. 12, 59 (1956).
7. Желудев И. С., Шувалов Л. А., Кристаллография, 1, 681 (1956).
8. Шубников А. В., УФН, 59, 591 (1956).
9. Schweinler H. C., Phys. Rev., 87, 5 (1952).
10. Holden A. N., Merz W. J., Remeika J. P., Matthias B. T., Phys. Rev., 101, 962 (1956).
11. Merz W. J., Phys. Rev., 88, 421 (1952).
12. Желудев И. С., Парвов В. Ф., Кристаллография, 1, 484 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXI, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Ю. Н. ВЕНЕВЦЕВ и Г. С. ЖДАНОВ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПЕРОВСКИТА

Введение

Как известно, сегнетоэлектрические превращения связаны со структурными изменениями. Поэтому представляет особый интерес кристаллохимическое исследование сегнетоэлектриков, цель которого — изучение пространственного расположения атомов в кристаллах, установление законов этого расположения, а также нахождение связи между структурой и свойствами.

В настоящее время для большинства сегнето- и антисегнетоэлектриков группы титаната бария надежно установлена симметрия ячеек, изучена зависимость фазовых переходов у этих соединений от температуры, накоплен богатый материал по твердым растворам на основе сегнето- и антисегнетоэлектриков. Несмотря на то, что атомные смещения изучены только в некоторых сегнето- и антисегнетоэлектриках, имеющиеся уже сведения позволяют уточнить классификацию этих соединений по структурным признакам, а также наметить связь между структурой и характером спонтанной электрической поляризации. Данное сообщение посвящается результатам проведенных нами в указанном направлении исследований. При этом мы используем в значительной мере материалы [1].

1. Структурный тип перовскита

Для кристаллического строения сегнетоэлектриков состава ABO_3 со структурой типа перовскита является характерным наличие октаэдров BO_6, сочлененных вершинами, пустоты между которыми заняты ионами типа A. Координационные числа ионов B и O равны 6, а для иона A это число равно 12. Кубическая (идеальная) элементарная ячейка типа перовскита (пространственная группа $O_h^1 - Pm3m$) представлена на рис. 1 в двух видах: *а* — когда начало координат помещено в ионы типа A и *б* — когда — в ионы типа B.

Уже в первых работах по изучению соединений состава ABO_3 [2—5] было выяснено, что осуществление структуры типа перовскита зависит в основном от соотношения радиусов составляющих ионов. Валентность же ионов A может быть 1, 2, 3, а ионов B — соответственно 5, 4, 3, ибо необходимо, чтобы в соединении $A^{m+}B^{n+}O_3^{-2}$ сумма отрицательных валентностей ($-2 \cdot 3 = -6$) равнялась сумме положительных валентностей ($m + n = 6$).

Остановимся подробнее на роли размеров ионов. Рассмотрим кубическую ячейку типа перовскита, в которой имеет место симметричное окружение каждого иона ионами противоположного знака. С большой степенью точности можно считать эти ионы шарами, размер которых характеризуется величинами радиусов. При равенстве радиусов иона A и иона кислорода эти ионы образуют плотно упакованную кубическую структуру. Без раздвижения ионов кислорода в кислородных октаэдрах такой структуры могут поместиться ионы B с максимальным радиусом, равным

0,414 от значения радиуса иона кислорода (1, 36 Å) *, т. е. с максимальным радиусом 0,56 Å.

Таким образом, в случае, когда радиусы ионов A и O равны ($r_A = r_O$) и радиус иона B (r_B) равен 0,56 Å, имеет место идеальный контакт каждого иона с соседними ионами в ячейке. Подобный идеальный контакт ионов (шаров) может быть и в том случае, когда $r_A > r_O$ и $r_B > 0{,}56$ Å, если только отношение $\frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$, обозначаемое обычно буквой t, равно 1.

Имеющиеся опытные данные для соединений состава ABO_3, кристаллизующихся в структурном типе перовскита, показывают, что не требуется

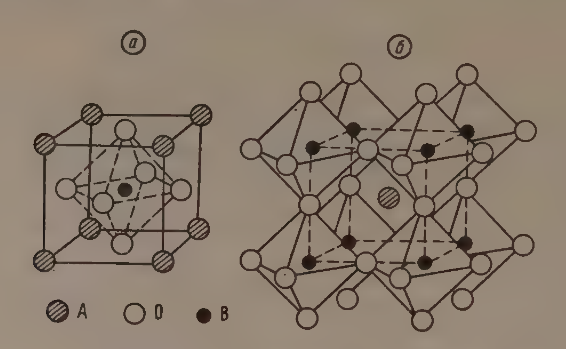


Рис. 1. Кубическая (идеальная) элементарная ячейка типа перовскита: *а* — начало координат помещено в ионы A, *б* — начало координат помещено в ионы B

строгого выполнения условий идеального контакта для того, чтобы соединение имело структуру типа перовскита. Другими словами, t может и не равняться единице. Оно может быть больше и меньше единицы. При $r_B >$ $> 0{,}56$ Å в первом случае «свободно» в ячейке иону типа B, а во втором — иону типа A. Ряд исследователей [8—10] рассматривает отклонение значения фактора t от единицы одной из причин наблюдаемых искажений идеальной ячейки типа перовскита у отдельных соединений.

При оценке фактора t для структур типа перовскита (ABO_3), по мнению ряда авторов [8, 9], достаточно учесть лишь различие координационных чисел ионов, а по мнению Захариасена [4], необходимо учитывать, кроме того, и некоторые другие факторы. Согласно первым, фактор t может быть записан формулой:

$$t = \frac{R_{A(\text{к. ч. } 12)} + R_O}{\sqrt{2}\,(R_B + R_O)}, \tag{1}$$

а согласно Захариасену — формулой:

$$t = \frac{1{,}06\,(R_A + R_O)}{0{,}95\sqrt{2}\,(R_B + R_O)}. \tag{2}$$

В этих выражениях R_A, R_B и R_O — табличные значения ** радиусов

* Приводимые в работе значения ионных радиусов взяты из [6, 7].

** Табличные значения ионных радиусов приводятся всегда для случая координационного числа 6.

ионов A, B и O, а $R_{A(к.ч.12)}$ — табличное значение радиуса иона A, подправленное для случая координационного числа 12.

По обеим этим формулам значение фактора t для сегнетоэлектрика $BaTiO_3$ получается больше единицы, а для антисегнетоэлектрика $PbZrO_3$ — меньше единицы. Однако для сегнетоэлектрика $PbTiO_3$ значения t получаются меньше (0,98, согласно [8]) или больше (1,01, согласно [11]) единицы в зависимости от того, используется формула (1) или (2). Ввиду того что значение t для $PbTiO_3$ в пределах точности вычисления 0,02—0,03 * может быть принято за единицу (1,00), оценка фактора t в этом случае не является эффективной. Вопрос о том, какому катиону «свободно» в ячейке $PbTiO_3$, не может быть решен путем геометрического анализа. Очевидно, решающее слово в этом вопросе остается за экспериментом.

Отдельные исследователи [12, 13] считают невозможным использование ионных радиусов для геометрического анализа структур сегнето- и антисегнетоэлектриков. Поэтому главным образом опытные данные по структуре и свойствам $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$ и других сегнето- и антисегнетоэлектриков группы $BaTiO_3$ должны быть положены в основу кристаллохимических рассмотрений.

2. Классификация сегнето- и антисегнетоэлектриков группы $BaTiO_3$ по типу сегнетоактивного катиона (A или B)

Уже в первых работах Б. М. Вула и сотрудников [14] указывается, что особые свойства $BaTiO_3$, отличающие его от некоторых других титанатов, связаны с тем, что в ячейке $BaTiO_3$ «свободно» иону титана. Действительно, большой размер октаэдрической пустоты, занимаемой ионом титана в ячейке $BaTiO_3$, является одной из причин того, что ниже точки Кюри ион титана смещается из центра кислородного октаэдра и вызывает электрическую поляризацию. В связи с этим катион титана в ячейке $BaTiO_3$ можно рассматривать спусковым крючком механизма электрической поляризации, другими словами — сегнетоактивным. По нашему мнению, первоочередное условие сегнетоактивности иона состоит в том, чтобы такому иону было «свободно» в ячейке.

При изучении сегнетоэлектрика $KNbO_3$ [15, 16] было обнаружено полное подобие сегнетоэлектрических свойств этого соединения и титаната бария. В частности, в $KNbO_3$ происходят такие же полиморфные превращения, что и $BaTiO_3$, т. е. с понижением температуры кубическая модификация переходит в тетрагональную, затем тетрагональная — в псевдомоноклинную, а последняя — в ромбоэдрическую, только фазовые переходы в случае $KNbO_3$ смещены в область более высоких температур. Поэтому, по аналогии с тем, что имеет место в случае $BaTiO_3$, необходимо сделать вывод, что в ячейке $KNbO_3$ «свободно» иону ниобия, т. е. ион Nb в $KNbO_3$ является сегнетоактивным.

До последнего времени считали, что сегнетоэлектрики $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ являются полными аналогами. Однако установленное нами [1, 17, 18] различие фазовых диаграмм твердых растворов $Ba(Ti, Sn)O_3$ и $Pb(Ti, Sn)O_3$, а также твердых растворов $Ba(Ti, Zr)O_3$ и $Pb(Ti, Zr)O_3$ показало, что механизм электрической поляризации в $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ является различным. Это различие свойств $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ было объяснено тем, что сегнетоактивным катионом в случае $PbTiO_3$ является не ион титана (типа B), как это имеет место в случае $BaTiO_3$, а ион свинца (типа A). Другими словами, в ячейке $PbTiO_3$ «свободно» не иону титана, что имеет место в ячейке $BaTiO_3$, а иону свинца.

Что же касается антисегнетоэлектрика $PbZrO_3$, то результаты рентгенографических исследований [19] позволяют сделать вывод о том, что как

* Использовавшиеся для оценки значения ионных радиусов установлены с точностью до 0,02 Å.

в ячейке $PbZrO_3$, так и в ячейке псевдомоноклинной и ромбоэдрической модификаций твердого раствора на его основе: $Pb(Zr, Ti)O_3$ «свободно» катионам свинца, т. е. в данном случае эти катионы являются сегнетоактивными.

Экспериментальные данные о «свободе» для катиона свинца в ячейке $PbZrO_3$ совпадают с результатами оценки фактора t для этого соединения по любой из двух указанных выше формул. Это показывает возможность проведения геометрического анализа при помощи критерия t (когда последний заметно отличается от 1,00) для установления типа сегнетоактивного катиона в указанном выше смысле.

В антисегнетоэлектрике $PbHfO_3$ радиус иона гафния Hf^{4+} (0,78 Å) близок к радиусу иона циркония Zr^{4+} (0,82 Å) и заметно больше радиуса иона Ti^{4+} (0,64 Å). Поэтому в ячейке $PbHfO_3$, как и в ячейках $PbTiO_3$ и $PbZrO_3$, «свободно» иону свинца.

У группы соединений с аномальными диэлектрическими свойствами: $NaNbO_3$, $NaTaO_3$, $CdTiO_3$, в отличие от $PbTiO_3$, заметно меньше ионы типа А. Радиус иона свинца Pb^{2+} равен 1,26 Å, а радиусы ионов Na^{1+} и Cd^{2+}— одинаковы и равны 0,98 Å. Следовательно, в этих соединениях «свободно» ионам типа А.

Результаты классификации сегнето- и антисегнетоэлектриков группы $BaTiO_3$ в зависимости от типа сегнетоактивного катиона (А или В) представлены в табл. 1. В этой таблице содержатся также соединения $KTaO_3$,

Таблица 1

Классификация сегнето- и антисегнетоэлектриков группы титаната бария по типу сегнетоактивного катиона (А или В)

Характер поляризации	Сегнетоактивный катион	ABO_3	R_A, Å	R_B, Å	t по формуле (1) ($R_0 = 1,36$ Å)	T_K, °K	Симметрия ячейки выше T_K
Сегнетоэлектрики	B	$BaTiO_3$	1,38	0,64	1,03	393	Кубическая
		$KNbO_3$	1,33	0,66	1,00	708	
	A	$KTaO_3$	1,33	0,66	1,00	13	
		$PbTiO_3$	1,26	0,64	0,98	773	
Антисегнетоэлектрики		$PbHfO_3$	1,26	0,78	0,92	488	
		$PbZrO_3$	1,26	0,82	0,90	503	
		$CeAlO_3$	1,02	0,57	0,92	549?	
		$CeCrO_3$	1,02	0,64	0,89	438?	
		$NaNbO_3$	0,98	0,66	0,86	693	Псевдокубическая
		$NaTaO_3$	0,99	0,66	0,86	748?	
?		$CdTiO_3$	0,99	0,64	0,87	55—60	

$CeAlO_3$ и $CeCrO_3$, о которых подробнее будет сказано ниже). Для всех соединений приведены точки Кюри, радиусы ионов А и В, а также значения t, рассчитанные по формуле (1). Эта формула наиболее эффективно отражает экспериментальные данные (см. табл. 1). В то же время известно, что до сих пор большинство исследователей [11, 20] пользовалось для геометрического анализа структур сегнето- и антисегнетоэлектриков группы $BaTiO_3$ формулой (2), которая менее эффективна. Так, например, при расчете по формуле (2) значение t для $PbTiO_3$ оказывается больше единицы (1,04). В этом случае $PbTiO_3$ следовало бы отнести к соединениям с сегнетоактивным катионом В, что не соответствует действительности.

Поправка на координационное число иона А вводилась согласно [6] путем увеличения значения табличного радиуса иона А на 12%.

К числу веществ с антисегнетоэлектрическими свойствами мы отнесли соединения $NaTaO_3$, $CeAlO_3$ и $CeCrO_3$. Основанием для этого послужило следующее: во-первых, $NaTaO_3$, по данным [21], а $CeAlO_3$ и $CeCrO_3$, по данным [22], имеют высокие диэлектрические постоянные; во-вторых, структурные свойства $NaTaO_3$, $CeAlO_3$ и, по-видимому, $CeCrO_3$ подобны свойствам хорошо известных антисегнетоэлектриков $NaNbO_3$, $PbZrO_3$ и $PbHfO_3$. Так, эти антисегнетоэлектрики имеют пакетные структуры, составленные из подъячеек моноклинной симметрии [1] и t для них (см. табл. 1) заметно меньше единицы. Для $NaTaO_3$, $CeAlO_3$ и $CeCrO_3$ значение t также заметно меньше единицы; кроме того, известно, что $NaTaO_3$ имеет моноклинно-искаженную подъячейку [23], а то, что подъячейка $CeAlO_3$ также моноклинно-искаженная, следует из работы [22]. В случае $CeCrO_3$ размеры иона Cr^{3+} (0,64 Å) близки к размерам иона Al^{3+} (0,57 Å), поэтому можно ожидать, что $CeCrO_3$ будет иметь такие же антисегнетоэлектрические свойства, что и $CeAlO_3$.

Возвращаясь к соединениям $NaNbO_3$, $NaTaO_3$ и $CdTiO_3$, укажем, что ячейки этих соединений, в отличие от ячеек других сегнето- и антисегнетоэлектрических соединений, при температурах выше их точек Кюри — не кубические, а псевдокубические. Так, $CdTiO_3$ выше своей точки Кюри (—210° по данным [12]) при комнатной температуре имеет, согласно [8], ромбическую пакетную структуру, составленную из моноклинно искаженных подъячеек.

До сих пор предполагалось, что точка Кюри $NaTaO_3$ равна 475° [24]. Согласно последним данным [25], при температуре 475° имеет место всего лишь такой переход, в результате которого ячейка искажается, но этот переход не сопровождается появлением ни сегнето-, ни антисегнетоэлектрических свойств. По-видимому, точка Кюри для $NaTaO_3$ лежит при температурах ниже 475°. Поэтому в табл. 1 около старого значения точки Кюри для $NaTaO_3$ поставлен знак вопроса.

Рентгенографическими и оптическими исследованиями у $NaNbO_3$ обнаружено несколько полиморфных превращений ниже 640° [26—30]. В то же время диэлектрическими измерениями в области высоких температур (выше 400°) из-за высоких потерь не удается обнаружить какие-либо аномалии в ходе диэлектрической постоянной $NaNbO_3$. Поэтому связывать точку Кюри $NaNbO_3$ с температурой 640° пока нет достаточных оснований*. Структурные превращения при 640°, очевидно, имеют место у $NaNbO_3$, но они не обязательно должны быть связаны с появлением сегнето- или антисегнетоэлектрических свойств. Известно, что в системе $CaTiO_3$ — $SrTiO_3$ наблюдаются полиморфные превращения, не сопровождающиеся появлением аномальных диэлектрических свойств [32, 33].

Установленное в [27] постоянство точки Кюри в системе $KNbO_3$ — $NaNbO_3$ ($0 \div 90\%_{мол}$ $NaNbO_3$) может служить указанием на то, что точка Кюри $NaNbO_3$ примерно равна точке Кюри $KNbO_3$. Для $KNbO_3$, по данным [26, 28], точка Кюри равна 435°. Согласно рентгенографическим исследованиям [30], у $NaNbO_3$ при 420° наблюдаются небольшие структурные изменения. В связи с этим можно полагать, что точка Кюри $NaNbO_3$ равна примерно 420°.

Как показывают данные табл. 1, намечается определенная закономерность между значением t и характером электрической поляризации: если значение t заметно меньше единицы, то соединение обнаруживает антисегнетоэлектрические свойства. В связи с этим имеющееся указание [12] на наличие у $CdTiO_3$ сегнетоэлектрических свойств нуждается в более полной проверке, ибо значение t для $CdTiO_3$ заметно меньше единицы (0,87). Заметим кстати, что рассматриваемые соединения $NaNbO_3$, $NaTaO_3$ и $CdTiO_3$ имеют наиболее низкие значения t (см. табл. 1).

* Вывод о том, что точка Кюри $NaNbO_3$ не связана с переходом при 640°, был сделан также Г. А. Смоленским и Н. Н. Крайник [31].

Рассмотрим, наконец, сегнетоэлектрик $KTaO_3$. Значение t для этого соединения равно 1,00, и судить по нему о типе сегнетоактивного катиона в $KTaO_3$ не представляется возможным. Предположение о типе сегнетоактивного катиона в этом случае может быть сделано в результате следующего рассмотрения.

Проанализируем, как может измениться значение t для $KTaO_3$ при снижении температуры (точка Кюри $KTaO_3$ равна 13° К [34]). С понижением температуры будут уменьшаться ионные радиусы вследствие уменьшения амплитуды тепловых колебаний ионов, причем сильнее всего амплитуда колебаний будет уменьшаться у иона калия, поскольку калий легче, чем тантал и имеет меньшую валентность.

Таким образом, если при комнатной температуре у иона тантала имелись небольшие геометрические возможности для смещений (т. е. фактически t было больше 1,00 на 0,01—0,02), то с понижением температуры эти возможности будут исчезать. Никаких сегнетоэлектрических свойств у $KTaO_3$ в этом случае не должно быть. В действительности же у $KTaO_3$ при низких температурах появляются сегнетоэлектрические свойства. Поэтому более вероятно, что для $KTaO_3$ при комнатных температурах значение t фактически равно 1,00. С понижением температуры t немного уменьшится по указанным выше причинам, и в результате у иона калия появятся геометрические возможности для смещений. В случае $KTaO_3$ сегнетоактивным катионом является, вероятнее всего, катион калия.

Таким образом, если t при комнатных температурах равно единице, то с изменением температуры следует ожидать изменения t в ту или иную сторону.

В том случае, когда рассчитанное значение t отличается от 1,00 не менее чем на $0{,}02 \div 0{,}03$, можно полагать, что при температурах, отличных от комнатной, качественная картина соотношений размеров ионов в ячейке останется той же, что и при комнатной температуре. Если, например, t больше единицы при комнатной температуре, то t будет больше единицы и при других температурах.

Вопреки мнению ряда исследователей [12, 13], вышеизложенное показывает целесообразность и эффективность использования ионных радиусов для общего геометрического анализа возможных атомных смещений в структурах сегнето- и антисегнетоэлектриков группы $BaTiO_3$. Как видно из табл. 1, для сегнетоэлектриков наблюдаются значения $t \gtrsim 1$, для антисегнетоэлектриков — только $t < 1$. Значения t для сегнето- и антисегнетоэлектриков лежат в пределах $0{,}86 \div 1{,}03$; значения t для антисегнетоэлектриков лежат в пределах $0{,}86 \div 0{,}92$.

Как уже указывалось, сегнетоактивные катионы (A или B) смещаются при определенной температуре (ниже точки Кюри) из симметричных положений, занимаемых ими в ячейке кубической модификации, и этим самым вызывают полярную перестройку всей ячейки. До сих пор мы интересовались тем, каков тип сегнетоактивного катиона (A или B) в различных рассматриваемых соединениях. Теперь же остановимся на геометрии смещений сегнетоактивных катионов.

3. Геометрия смещений сегнетоактивных катионов

Согласно рентгенографическим и нейтронографическим данным [35—40] в ячейке титаната бария тетрагональной модификации сегнетоактивный катион титана и ионы кислорода в разной степени смещены вдоль оси 4-го порядка из симметричных положений, занимавшихся ими в ячейке кубической модификации. Атомные смещения в псевдомоноклинной и ромбоэдрической модификациях $BaTiO_3$ не изучались. Имеются лишь предположения об их характере в работе [41]. В частности, катион тита-

на предполагается смещенным в псевдомоноклинной модификации вдоль оси 2-го порядка, а в ромбоэдрической модификации — вдоль оси 3-го порядка. На рис. 2 схематично представлены смещения катиона титана в кислородном октаэдре, причем для простоты в псевдокубических модификациях ионы кислорода даны в несмещенных положениях и только те, к которым приближается ион титана при своем смещении.

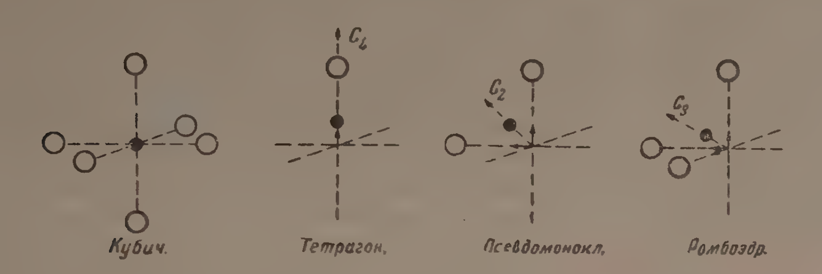


Рис. 2. Возможные смещения сегнетоактивных катионов В из положений в кубической ячейке типа перовскита

Характер атомных смещений в $KNbO_3$ тот же, что и в $BaTiO_3$, ибо для них обоих $t > 1$.

Из всех перечисленных в табл. 1 соединений с сегнетоактивным катионом А только для $PbTiO_3$, $PbZrO_3$ и $NaNbO_3$ имеются данные об атомных смещениях.

Согласно недавно опубликованным результатам совместного рентгено- и нейтронографического исследования $PbTiO_3$ [42], в ячейке тетрагональной модификации $PbTiO_3$ интересующий нас сегнетоактивный катион свинца смещен вдоль оси 4-го порядка.

При исследовании антисегнетоэлектрика $PbZrO_3$ [43] было установлено, что ионы свинца смещены антипараллельно вдоль осей 2-го порядка исходных кубических ячеек. Укажем кстати, что при таких смещениях ионов свинца симметрия подъячеек, составляющих пакетную структуру антисегнетоэлектрика, является моноклинной.

Результаты расшифровки структуры антисегнетоэлектрика $NaNbO_3$ [44] показывают, что, как и в случае $PbZrO_3$, наблюдаются антипараллельные смещения катионов вдоль осей 2-го порядка исходных кубических ячеек.

Сегнетоактивный катион А может смещаться также и вдоль оси 3-го порядка. К сожалению, ни в одном из приведенных в табл. 1 соединений такие смещения не наблюдаются. Они обнаружены в ячейке ромбоэдрической модификации твердого раствора $Pb(Ti, Zr)O_3$ [19].

Таким образом смещения сегнетоактивных катионов В и А наблюдаются вдоль осей 2-го, 3-го и 4-го порядков, в результате чего ячейки приобретают соответственно моноклинное, ромбоэдрическое и тетрагональное искажения.

Подчеркнем здесь, что в ячейках антисегнетоэлектриков наблюдаются антипараллельные смещения сегнетоактивного катиона А вдоль оси 2-го порядка исходной ячейки.

Для иллюстрации наблюдаемых смещений сегнетоактивного катиона А на рис. 3 приводится в удобном для этих целей виде кубическая ячейка типа перовскита и отдельно группы ионов, к которым приближается ион типа А при смещении по осям C_4, C_2 и C_3. Как видно из рис. 3, катион А при смещении по оси C_4 сближается с четырьмя ионами кислорода, по оси C_3 — с тремя и по оси C_2 — с пятью, причем в последнем случае с одним из них наиболее сильно.

В табл. 2 приведены координационные числа сегнетоактивных катионов А и В при смещениях их по различным осям исходной кубической ячейки. Для того чтобы подчеркнуть, что радикального изменения координационных чисел нет при смещениях, в табл. 2 координационные числа катионов представлены в виде суммы.

Слагаемые без скобок указывают число ионов кислорода, с которыми катион сближается при смещении. Слагаемое в скобках означает число ионов кислорода, от которых удаляется катион, причем в число последних входят ионы кислорода на разных расстояниях от сегнетоактивных катионов.

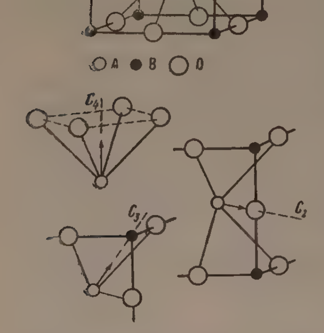


Рис. 3. Элементарная ячейка типа перовскита и возможные смещения сегнетоактивных катионов А вдоль осей симметрии из положений в кубической ячейке

Заканчивая раздел о геометрии смещений сегнетоактивных катионов, остановимся еще на следующем.

Сегнетоэлектрики со значением $t > 1$ с изменением температуры обнаруживают три фазовых перехода. Катион В с понижением температуры последовательно смещается вдоль оси C_4, затем вдоль оси C_2 и, наконец, вдоль оси C_3.

Таблица 2

Координационные числа сегнетоактивных катионов А и В при их смещениях

Направление смещения	Симметрия ячейки	Координационное число катиона	
		А	В
—	Кубическая	12	6
C_2	Псевдомоноклинная	1+4+(7)	2+(4)
C_3	Ромбоэдрическая	3+(9)	3+(3)
C_4	Тетрагональная	4+(8)	1+(5)

В то же время сегнетоэлектрик $PbTiO_3$, для которого $t < 1$, с понижением температуры обнаруживает один фазовый переход, при котором катион свинца смещается вдоль оси 4-го порядка. В случае антисегнетоэлектрика $PbZrO_3$ ($t < 1$) также наблюдается только один фазовый переход, при котором ион свинца смещается вдоль оси 2-го порядка; как известно, в твердых растворах (Pb, Ba)ZrO_3, Pb(Zr, Ti)O_3 и Pb(Zr, Sn)O_3 образец одного и того же состава, например близкого к $PbZrO_3$, может иметь при различных температурах ячейку либо с ромбоэдрическим, либо с моноклинным искажением. Другими словами, у образца одного и того же состава наблюдаются смещения сегнетоактивного катиона А вдоль осей 3-го и 4-го порядков. Однако до сих пор ни у одного из сегнето- и антисегнетоэлектриков с $t < 1$ не установлены последовательные смещения сегнетоактивного катиона А по трем возможным направлениям смещений. В то же время возможность такого факта, по-видимому, не исключена.

4. О характере химической связи в сегнето- и антисегнетоэлектриках со структурой типа перовскита

Остановимся теперь на одном из основных вопросов проблемы сегнетоэлектричества — на вопросе о химической связи в сегнетоэлектриках.

Причина смещений ионов и связанных с ними деформаций ячеек заложена во взаимодействии между частицами, образующими кристалл.

Большинство рассматриваемых сегнето- и антисегнетоэлектриков состоят из ионов, имеющих электронную конфигурацию благородных газов. Для таких частиц характерно преимущественно ионное взаимодействие. Так как поляризуемости ионов не равны 0, то будет иметь место также небольшое ковалентное взаимодействие, причем доля ковалентных связей будет тем большая, чем выше поляризуемости составляющих ионов.

Ион свинца не имеет электронного строения благородных газов. Благодаря этому, а также тому, что поляризуемость иона свинца сравнительно высокая, у этого иона заметнее, чем у других ионов, выражен ковалентный характер связей.

Большинство исследователей [12, 13, 44, 45] справедливо считают сегнето- и антисегнетоэлектрики со структурой типа перовскита существенно ионными соединениями с небольшой долей ковалентных связей. Однако этой небольшой доле ковалентных связей рядом исследователей отводится важная роль в происхождении сегнетоэлектричества. Так, Мегоу [13] и Вусден [44] полагают, что спонтанная поляризация возникает из-за резкого усиления ковалентного характера связей в точке Кюри. При этом Мегоу видит признаки ковалентности связи в $BaTiO_3$ в следующем. Как известно, значения межатомных расстояний могут быть использованы для суждения о природе химической связи в соединениях. В $BaTiO_3$ наблюдаются укороченные расстояния Ti — O. Причиной, удерживающей эти ионы в таком сближенном положении, может быть либо заметное ковалентное взаимодействие этих частиц, либо высокие внутренние электрические поля, действующие на эти ионы. Мегоу считает последнее маловероятным и отводит главную роль ковалентному взаимодействию титана и кислорода. В то же время Сканави [46], Кенциг [38] и другие показали, что на сближенные ионы титана и кислорода действуют высокие внутренние поля. Поэтому заключение Мегоу о заметном ковалентном взаимодействии титана и кислорода не имеет достаточных обоснований.

Выше мы говорили, что ковалентный характер связей у иона свинца более заметно выражен, чем у ионов с электронной конфигурацией благородных газов. Однако наблюдаемый изоморфизм $PbTiO_3$ с $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и другими соединениями со структурой типа перовскита, в которых ионом A является щелочноземельный металл, свидетельствует о близком характере связей иона свинца с ионами щелочноземельных металлов. Кроме того, известно, что ион свинца в случае твердого раствора $Pb(Ti, Zr)O_3$ с увеличением содержания $PbZrO_3$ несколько раз меняет направление смещения и, следовательно, свое координационное число: сперва он смещен вдоль оси 4-го порядка и имеет к. ч. 4+(8), затем смещается вдоль оси 3-го порядка и имеет к. ч. 3+(9), наконец, смещается вдоль оси 2-го порядка и имеет к. ч. 1+4+(7). Такая подвижность атома свинца характеризует его в данном случае как частицу с преимущественно ионными связями. Исходя из изложенного выше, можно сделать вывод, что сегнетоэлектрики со структурой типа перовскита являются соединениями с преимущественно ионным характером связей.

Выводы

Сегнето- и антисегнетоэлектрики состава ABO_3 и со структурой типа перовскита имеют рыхлые структуры с существенно ионными связями. В ячейках сегнетоэлектриков $BaTiO_3$ и $KNbO_3$ свободно катионам типа B.

В ячейках сегнетоэлектриков $KTaO_3$ (при низких температурах) и $PbTiO_3$, а также в ячейках антисегнетоэлектриков $PbHfO_3$, $PbZrO_3$, $NaNbO_3$, $NaTaO_3$, $CeAlO_3$ и $CeCrO_3$ свободно катионам типа А. Катионы, которым свободно в ячейке, являются сегнетоактивными. Смещения сегнетоактивных катионов А, так же как и сегнетоактивных катионов В, могут происходить вдоль осей 2-го, 3-го и 4-го порядков и вызывать соответственно моноклинное, ромбоэдрическое и тетрагональное искажения ячеек. Геометрический критерий в виде $t = \frac{R_{A(\text{к. ч. } 12)} + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$ наиболее эффективен для установления катиона (А или В), которому свободно в ячейке. При $t > 1$ свободно в ячейке катиону В, а при $t < 1$ свободно катиону А. Для сегнетоэлектриков наблюдаются значения t как больше, так и меньше единицы. Для антисегнетоэлектриков наблюдаются значения t только меньше единицы, и ячейки последних обнаруживают моноклинное искажение.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Цитированная литература

1. Веневцев Ю. Н., Диссертация. — МИФИ, М., 1955.
2. Goldsmidt V. M., Barth T., Lunde G., Skrifter Norske Videnskaps Akad., Oslo, J. Mat. Naturv. Klasse, 7, 21 (1945).
3. Goldsmidt V. M., Geochem. Vert. d. Elem., VII, VIII (1927).
4. Zachariasen W. H., Skrifter Norske Videnskaps Akad., Oslo, J. Mat. Naturv. Klasse, *4* (1928).
5. Hoffman A., ZS. Phys. Chem., B28, 65 (1935).
6. Бокий Г. Б., Введение в кристаллохимию. — Изд. МГУ, М., 1954.
7. Белов Н. В., Бокий Г. Б., Рефераты докладов на I Совещании по кристаллохимии. — Изд. АН СССР, М.—Л., 1954.
8. Megaw H. D., Proc. Phys. Soc., 58, 133 (1946).
9. Naray-Szabo J., Müegyetemi Közlemenyek, Budapest, № 1, 30 (1947).
10. Jonker G. H., van Santen J. H., Chem. Weekblad, 43, 672 (1947).
11. Nomura S., J. Phys. Soc. Japan, 10, *2*, 112 (1955).
12. Смоленский Г. А., ЖТФ, 20, *2*, 137 (1950); ДАН СССР, 70, *3*, 405 (1950); Диссертация, — Институт химии силикатов АН СССР, Л., 1954.
13. Megaw H. D., Acta crystrallogr., 5, 739 (1952).
14. Вул Б. М., Электричество, 3, 12 (1946).
15. Shirane G., Danner H., Pavlovic A., Pepinsky R., Phys. Rev., 93, 672 (1954).
16. Shirane G., Newnham R., Pepinsky R., Phys. Rev., 96, 581 (1954).
17. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Изв. АН СССР, Серия физич., 20, 178 (1956).
18. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С. и Шендрик Т. Н., Кристаллография, 1, 657 (1956).
19. Sawaguchi E., J. Phys. Soc. Japan, 8, *5*, 615 (1953).
20. Wainer E., Wentworth C., J. Am. Ceram. Soc., 35, *8*, 207 (1952).
21. Matthias B. T., Phys. Rev., 75, 117 (1949).
22. Keith M. L., Roy R., Amer. Mineralog., 39, *1—2*, 1 (1954).
23. Vousden P., Acta crystallogr., 4,373 (1951).
24. Matthias B. T., Phys. Rev., 75, 1771 (1949).
25. Г. А. Смоленский, см. настоящий номер журнала, стр. 45.
26. Matthias B. T., Remeika J. P., Phys. Rev., 82, 727 (1951).
27. Shirane G., Newnham R., Pepinsky R., Phys. Rev., 96, 581 (1954).
28. Wood E. A., Acta Cryst., 4, 353 (1951).
29. Cross L. E., Nicholson B. J., Phil. Mag., 46, 453 (1955).
30. Francombe M. H., Acta Cryst., 9, 256 (1956).
31. Крайник Н. Н., Изв. АН СССР, Серия физич., 21, *3* (1957).
32. Graenicher H., Jakits O., Supplemento Nuovo Cimento, 11, 480 (1954).
33. McQuarrie M., J. Am. Cer. Soc., 38, *12*, 444 (1955).
34. Hulm I. K., Matthias B. T., Long E. A., Phys. Rev., 79, 885 (1950).
35. Danielson G. C., Matthias B. T., Richardson I. M., Phys. Rev., 74, 986 (1948).
36. Danielson G. C., Rundle R. E., Phys. Rev., 75, 1630 (1949); Bull. Am. Phys. Soc., 24, 3, 45 (1949).

37. Kay H. F., Wellard H. I., Vousden P., Nature, 163, 636 (1949).
38. Känzig W., Phys. Rev., 80, 94 (1950); Helv. Phys. Acta, 24, 175 (1951).
39. Evans H. T., Acta Cryst., 4, 377 (1951); Phys. Rev., 83, 879 (1951); Bull. Am. Phys. Soc., 26, 4, 15 (1951); Technical Report, № 58, Laboratory for Insulation Research. Massachusetts Institute of Technology, January, 1953.
40. Frazer B. C., Danner H. R., Pepinsky R., Phys. Rev., 100, 745 (1954).
41. Kay H. F., Vousden P., Phil. Mag., 40, 1019 (1949).
42. Shirane G., Pepinsky R., Frazer B. C., Acta Cryst., 9, 131 (1956); Phys. Rev., 97, 1179 (1954).
43. Sawaguchi E., Maniwa H., Hoshino S., Phys. Rev., 83, 1078 (1951).
44. Vousden P., Acta Cryst., 4, 545 (1951).
45. Megaw H. D., Acta Cryst., 7, 187 (1954).
46. Сканави Г. И., ЖЭТФ, 27, 399 (1947); Физика диэлектриков. — ГИТТЛ, М. — Л., 1949.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

И. С. ЖЕЛУДЕВ и Р. Я. СИТЬКО

ХАРАКТЕР ИЗМЕНЕНИЯ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ В ПЕРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Для выяснения роли доменов в процессе переполяризации сегнетоэлектриков мы предприняли [1] кинематографирование доменной структуры сегнетовой соли на частоте 32 и 1000 Hz при различных напряженностях электрического поля. Кинематографирование велось на специально приспособленной для этого микроустановке. В качестве образцов использовались пластинки X-среза размером $20 \times 20 \times 1$ мм. Электроды на образцах делались из сусального серебра, но в области наблюдения на образец наносился вместо серебряного покрытия прозрачный проводящий слой площадью около 1 мм². Образец при наблюдении термостатировался. Наблюдение велось при $t = 11{,}5°$.

Для кинематографирования даже сравнительно медленных процессов, происходящих в переменных электрических полях, требуется применение скоростной киносъемки. Мы же использовали для этой цели другой метод — метод обычной киносъемки (примерно 32 кадра в секунду) с применением стробоскопического освещения. Применение стробоскопического освещения позволяет растянуть во времени наблюдение быстро протекающих процессов. Возможность такого наблюдения свидетельствует о том, что при заданной напряженности поля и заданной частоте процесс движения доменов идет воспроизводимо от цикла к циклу.

При съемке на частоте 32 Hz стробоскопический эффект достигался за счет разности между частотой перекрывания обтюратором объектива фотоаппарата и частотой электрического поля. Полученное таким образом примерно 40-кратное замедление позволило в деталях рассмотреть процесс переполяризации, совершающийся как бы за один цикл электрического поля. При частоте 1000 Hz использовался упомянутый выше механический стробоскоп, на котором велось кинематографирование процесса, замедленного примерно в 4000 раз.

На рис. 1,*а* (см. вклейку II) представлено изменение доменной структуры при частоте электрического поля 32 Hz и напряженности 36 V см$^{-1}$. Одновременно с наблюдением и кинематографированием доменной структуры на осциллографе велись наблюдения за характером поляризации образцов по схеме снятия петель гистерезиса. Как было установлено, кривая поляризации далека от насыщения при данной напряженности поля, но гистерезисная зависимость поляризации от поля на ней была выражена довольно четко.

В связи с этим на рисунке кадры, соответствующие одинаковым напряженностям поля, достигаемым при его увеличении и снижении (см. развертку электрического поля в нижней части рисунка), помещены один под другим (кроме кадров, соответствующих максимальным напряженностям поля). Римским цифрам на синусоиде соответствуют по номерам кадры, отмеченные арабскими цифрами. Такое расположение отражает разницу в значениях поляризации для кадров, расположенных один над другим (например кадры *2* и *8*), однако не является вполне наглядным, так как оно не отражает различия в величине поляризации от кадра к кадру (например от кадра *2* к кадру *3*).

К докл. И. С. Желудева
Р. Я. Ситько

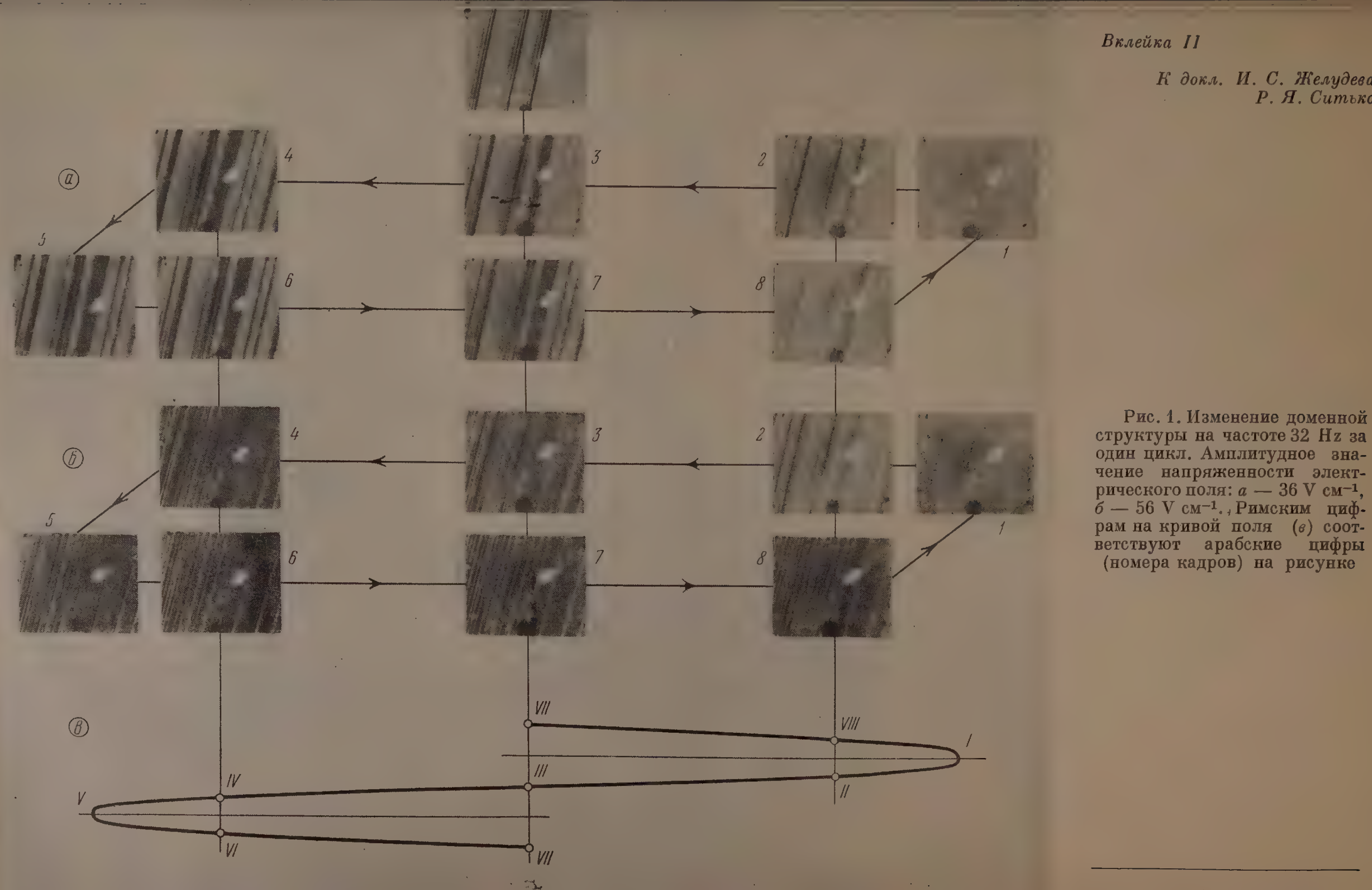


Рис. 1. Изменение доменной структуры на частоте 32 Hz за один цикл. Амплитудное значение напряженности электрического поля: *а* — 36 V см$^{-1}$, *б* — 56 V см$^{-1}$. Римским цифрам на кривой поля (*в*) соответствуют арабские цифры (номера кадров) на рисунке

Рис. 2. То же, что на рис. 1, но на частоте 1000 Hz: *а* — 56 V см$^{-1}$, *б* — 76 V см$^{-1}$

Вверху рисунка помещен кадр, соответствующий строению доменов кинематографируемого участка без поля. Как видно из этого кадра, домены противоположных ориентаций в пределах кинематографируемого участка имеют неодинаковую площадь: часть, соответствующая светлой компоненте, занимает бо́льшую площадь, а часть, соответствующая темной,— незначительную. Таким образом доменная структура на этом участке является униполярной. Заметим, что униполярность доменной структуры в пределах рассматриваемой области не свидетельствует об униполярности образца в целом.

Остальные кадры соответствуют напряженностям поля, отличающимся одна от другой по фазе на 45° (0, 45, 90, 135° и т. д.). Кадр *1* соответствует амплитудному значению напряженности поля. Из него можно видеть, что светлая компонента доменов занимает практически все поле, в то время как антипараллельная полю, темная компонента практически отсутствует. Снижение напряженности электрического поля от амплитудного значения до нулевого (кадры *2* и *3*) приводит к возникновению темной компоненты, однако доля ее остается все же незначительной.

Повышение напряженности поля обратного знака приводит уже к более резкому увеличению доли темной компоненты (кадры *4* и *5*). То обстоятельство, что при амплитудном значении поля (кадр *5*) темная компонента не занимает всего поля зрения (в противоположность тому, что имеет место при поле обратной полярности для светлой компоненты, кадр *1*), является понятным, так как в исходном состоянии (кадр вверху рисунка) в поле зрения темная компонента была выражена весьма слабо. Уменьшение поля (от кадра *5* к кадру *7*) не приводит к существенному изменению доменной структуры: кристалл по-прежнему как бы «помнит» то состояние доменной структуры, которое он принимает в крайнем положении (кадр *5*). Повышение напряженности поля, иллюстрируемое кадрами *7—1*, свидетельствует о более резком изменении доменной структуры на этом участке. В этом отношении участок, отмеченный кадрами *7—1*, аналогичен участку, отмеченному кадрами *3—5*.

Кроме указанных выше черт, характеризующих изменения доменной структуры в переменном поле, при внимательном рассмотрении этих изменений обращают на себя внимание два факта. Первый и наиболее важный, состоит в том, что при одинаковых напряженностях поля в зависимости от того, достигаются ли эти напряженности при повышении или понижении поля, доменная структура имеет различный вид. Это достаточно четко видно из сравнения кадров *2* и *8*, *3* и *7*. В этом, собственно, и состоит г и с т е р е з и с изменений доменной структуры при наложении электрических полей.

Второй интересный факт состоит в том, что доменная структура без поля (кадр вверху рисунка) по своему строению не занимает промежуточного положения по сравнению с доменной структурой, получающейся при переходе поля через нулевое значение (кадры *3* и *7*). Это обстоятельство легко может быть понято, если учесть, что в исходном состоянии доменная структура в поле зрения являлась униполярной. Под действием переменного поля, по-видимому, в первые циклы переполяризации эта униполярность уменьшается, происходит некоторое усреднение долей обеих компонент, и образец в поле зрения как бы приобретает новое исходное состояние, которое, однако, после снятия поля довольно быстро утрачивается, и доменная структура приобретает вновь вид, показанный на кадре вверху рисунка.

На рис. 1,*б* представлено изменение доменной структуры при той же частоте, но при другой, более высокой напряженности поля (напряженность поля для рис. 1, *б* равна 56 V $см^{-1}$. Легко видеть, что общие закономерности переориентации доменов и в этом случае аналогичны закономерностям, наблюдаемым при меньшей напряженности поля (рис. 1, *а*). Вместе с тем из этих рисунков видно, что при больших напряженностях

полей в переполяризации принимает участие большая доля всех доменов. Так, по кадру *5* рис. 1, *б* видно, что в этом случае уже значительно большая часть площади занята темной компонентой доменов, что образец в момент изменения направления поля, при достижении максимума этого поля близок к насыщению.

Из рис. 1, *б* также видно, что при больших напряженностях поля увеличение доли одной из компонент доменов идет не столько за счет расширения существовавших компонент, сколько за счет возникновения новых доменов в пределах широких доменов противоположной ориентации (сравни, например, кадры под номерами *5* и кадры под номерами *7* в рис. 1, *а* и 1, *б*). Таким образом, при бо́льших напряженностях поля доменная структура как бы размельчается и одновременно с этим униполярность наблюдаемого участка образца практически пропадает.

На рис. 2 представлены изменения доменной структуры при частоте электрического поля 1000 Hz. Рис. 2,*а* соответствует напряженности поля 56 V cm^{-1}, а рис. 2,*б* — напряженности поля 76 V cm^{-1}. Указанные выше, при обсуждении рис. 1, особенности изменения доменной структуры в целом сохраняют силу и в этом случае. Однако из сравнения кадров, полученных на частоте 32 Hz (рис. 1,*б*) и на частоте 1000 Hz (рис. 2,*а*) при одной и той же напряженности, можно видеть, что при большей частоте униполярность доменной структуры выражена значительно слабее, в то время как средние размеры доменов при большей частоте больше, чем при меньшей частоте. Другими словами: увеличение частоты способствует уменьшению униполярности доменной структуры за счет укрупнения доменов, в то время как разбиение отдельных крупных доменов на более мелкие на более высоких частотах происходит при более высоких напряженностях полей.

Кроме всего сказанного, следует отметить и тот факт, что с увеличением напряженности поля гистерезис переориентации доменов более ярко выражен. Так, из рис. 2, *б* видно, что на кадре *3* темная компонента едва выступает на фоне светлой, в то время как на кадре *7* доминирует темная компонента при наличии сравнительно небольшой доли светлой компоненты. Кадры *3* и *7* в этом случае являются как бы «обращенными». При малых же напряженностях полей гистерезис, хотя и четко виден, но выражен в меньшей степени (рис. 2, *а*, кадры *3* и *7*).

Для более определенных выводов в этом направлении, по-видимому, потребуется проведение дополнительных исследований. Не исключено, что такие исследования помогут установить время релаксации доменов и проследить его зависимость от напряженности электрического поля.

Авторы выражают благодарность В. Ф. Парвову за помощь в работе.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Желудев И. С., Ситько Р. Я., Кристаллография, 1, 689 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXI, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

М. А. ЧЕРНЫШЕВА

НЕКОТОРЫЕ ДЕТАЛИ ДОМЕННОГО СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ (ПО ОПТИЧЕСКИМ НАБЛЮДЕНИЯМ)

Как было показано нами в опубликованных работах [1—4], оптический метод позволяет непосредственно наблюдать доменное строение кристаллов сегнетовой соли и исследовать изменения, происходящие под влиянием внешнего механического или электрического поля.

Переход от ромбического кристалла сегнетовой соли к моноклинному сопровождается спонтанной сдвиговой деформацией и возникновением доменов (двойникованием). Сдвиговая деформация вызывает поворот оптической индикатрисы вокруг оси, совпадающей с осью a. При этом оптические индикатрисы смежных антипараллельных доменов оказываются повернутыми в противоположные стороны, что приводит к неодновременному погасанию доменов разного знака. Если совместить ось индикатрисы доменов одного знака с плоскостью поляризации, то различие в положениях погасания разноименных доменов приводит к тому, что в скрещенных николях домены проявляются в виде темных и светлых областей.

Доменное строение кристаллов сегнетовой соли отчетливо наблюдается только в X-срезах, поэтому оптический метод дает возможность хорошо изучить его именно в этих срезах. Как видно из рис. 1 (см. вклейку *III*), в пластинках X-среза домены имеют вид полос или клиньев, вытянутых либо вдоль оси c (c-домены), либо вдоль оси b (b-домены).

Возникает вопрос: какую форму имеют домены в направлении оси a? В косых срезах в зависимости от их ориентировки относительно кристаллографических осей удается четко наблюдать лишь одну из систем доменов. Так, например, если перпендикуляр к пластинке лежит в плоскости ac, то в этих пластинках будут видны c-домены (рис. 2), хотя не так отчетливо, как в X-срезах. Изучая косые срезы, удается установить, что выклинивание доменов происходит также и в плоскостях, наклонных к оси a. В таких косых срезах домены разных знаков, составляющие вторую систему (например $\pm b$-домены в пластинках, нормаль к которым лежит в плоскости ac), не могут быть различимы, так как на пути луча зрения будет лежать несколько разноименных доменов. В этом случае места выхода границ доменов на поверхность образца удается наблюдать по интерференционным полосам равной толщины.

Прямым доказательством выклинивания доменов вдоль оси a служит наблюдение обычных X-срезов при фокусировке на верхнюю и на нижнюю поверхность пластинки. Удается отметить не только изменение толщины доменных прослоек вдоль оси a, но и полное выклинивание более тонких доменов внутри пластинки.

Рис. 3 иллюстрирует объемную модель доменного строения кристаллов сегнетовой соли *. Черно-белый рисунок соответствует X-срезу. Домены, вообще говоря, являются не плоскопараллельными пластинками, а слоями переменной толщины, границы которых примерно параллельны пло-

* Следует отметить, что эта модель дана без учета секториального строения кристалла [4].

скостям b и c. Выклинивание доменов происходит в направлении всех трех осей.

Оптический метод позволяет также сделать важное заключение об изменении доменного строения кристаллов сегнетовой соли в интервале температур между точками Кюри.

Как известно, Уббелоде и Вудвард [5], проводя рентгеновские исследования, установили, что изменение симметрии кристаллов сегнетовой соли от ромбической к моноклинной происходит за счет изменения угла между осями b и c, причем этот угол (моноклинный) имеет максимальное значение вблизи $t = 0°$ ($90° \pm 1'48''$), при $-15°$ отличается от $90°$ не больше, чем на $12''$, а при $+15°$ — не больше, чем на $50''$. С этими данными можно сопоставить исследованные некоторыми авторами температурные зависимости спонтанной поляризации [6] и спонтанной деформации [7] кристаллов сегнетовой соли, которые в интервале между точками Кюри имеют вид характерных куполообразных кривых. Однако ни спонтанная деформация, ни спонтанная поляризация, усредненные по образцу, состоящему

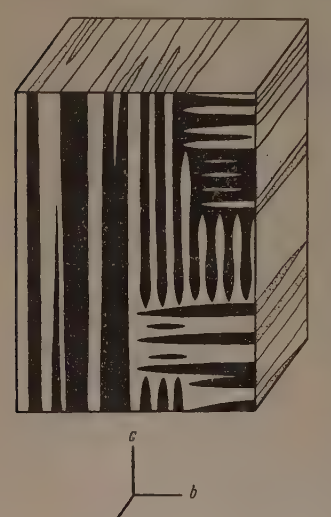


Рис. 3. Объемная модель доменного строения кристаллов сегнетовой соли. Черно-белый рисунок соответствует X-срезу. В срезах, перпендикулярных к осям b и c, домены оптически не обнаруживаются

из большого числа антипараллельных доменов, не могут служить характеристикой степени моноклинности кристаллов сегнетовой соли, поскольку при измерении указанных величин имеют место как перестройка внутри доменов, так и движение доменных границ.

Индивидуальные характеристики доменов могут быть получены оптическим методом. Благодаря разному знаку спонтанной деформации смежных антипараллельных доменов, соответствующие индикатрисы оказываются повернутыми одна относительно другой вокруг оси a на некоторый угол. Для определения этого угла достаточно измерить угол 2α между

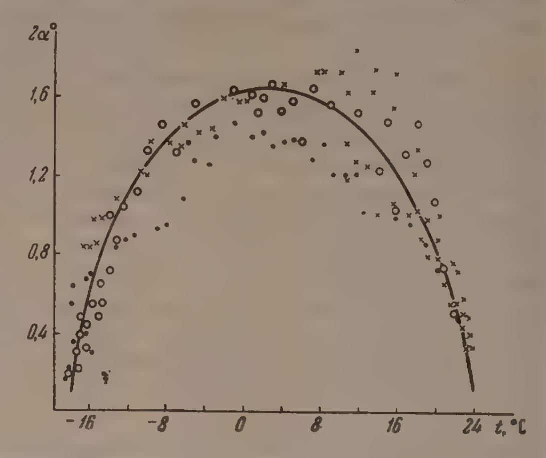


Рис. 4. Кривая, характеризующая изменение моноклинности кристаллов сегнетовой соли в области температур между точками Кюри. По оси ординат отложены значения 2α-угла между положениями погасания компонент двойника (смежных антипараллельных доменов)

положениями погасания обеих компонент двойника (т. е. смежных антипараллельных доменов) в пластинке X-среза. Полученная величина может являться таким же параметром моноклинности кристалла, как и моноклинный угол, определяемый рентгеновским методом.

Измерение угла между положениями погасания компонент двойника (смежных доменов) было проведено нами при помощи бикварца. В связи с обнаруженной дисперсией положений погасания измерения проводились с фильтром 540 mμ с шириной полосы пропускания 10 mμ.

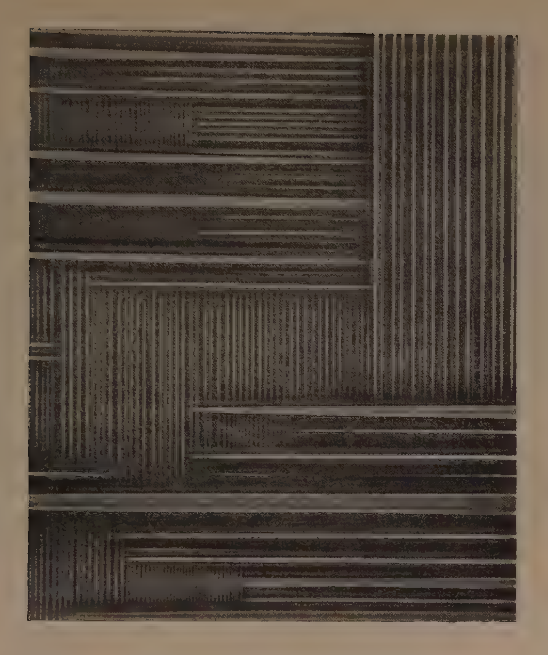


Рис. 1. Доменное строение пластинки X-среза кристалла сегнетовой соли. Николи скрещены. Увел. 45×



Рис. 2. Доменное строение пластинки, перпендикуляр к которой лежит в плоскости *ас* и составляет угол около 40° с осью *а*. Николи скрещены. Увел. 100×



Рис. 6. Распределение напряжений вокруг двух краевых дислокаций противоположного знака. X-срез кристалла сегнетовой соли. Николи скрещены. Увел. 340×



Рис. 8. Распределение доменов вокруг продолговатого, параллельного оси Z включения (в средней части фигуры) в X-срезе кристалла сегнетовой соли. Николи скрещены. Увел. 340×

Результаты измерений приведены на рис. 4. Разными точками нанесены данные отдельных циклов измерений. Каждая точка соответствует среднему арифметическому не менее чем из пяти измерений.

Как видно из рис. 4, с изменением температуры степень моноклинности кристаллов сегнетовой соли непрерывно изменяется, достигая максимального значения при температурах, лежащих посредине между точками Кюри (около +3°). При приближении к точкам Кюри параметр моноклинности быстро стремится к нулю. Обращает на себя внимание несколько увеличенный разброс точек в области температур от +10 до +18°, который, по нашим наблюдениям, не является случайным. Следует также отметить, что многократное изменение температуры одного и того же образца в интервале между точками Кюри с незначительным переходом за точки Кюри приводит к некоторому общему снижению кривой (черные точки). Нам представляется преждевременной попытка дать объяснение этим явлениям, исходя из имеющихся данных.

Надо полагать, что результаты, приведенные на рис. 4, могут представить интерес не только для теории сегнетоэлектричества, но и для теории фазовых переходов II рода.

Оптический метод позволяет также провести анализ механических напряжений в кристалле сегнетовой соли. Под воздействием внешних усилий [2] или внутренних напряжений [4, 8] происходит перестройка доменной структуры кристалла, обеспечивающая переход в энергетически более выгодное состояние.

В последнее время Инденбому удалось установить количественную связь между распределением напряжений и распределением доменов [9]. Оказалось, что толщина доменов определяется величиной касательных напряжений, действующих на плоскость двойникования в направлении двойникования. Если пластинку X-среза наблюдать в скрещенных николях вдоль оси II порядка (оси a) и совместить плоскость поляризации с осью индикатрисы одного из доменов, то общее просветление поля за счет увеличения доли «светлых» доменов будет соответствовать одному знаку напряжений, а потемнение — другому знаку напряжений. Линии равных касательных напряжений проявятся как линии равных отношений между толщинами смежных доменов, т. е. как линии равных просветлений (или потемнений). Так, например, распределение касательных напряжений при местном нагружении пластинки сегнетовой соли описывается в полярных координатах формулой $\sin 2\vartheta \cdot r^{-2}$. На рис. 5 показана соответствующая розетка равных касательных напряжений. Такая картина распределения напряжений действительно была получена нами при надавливании на пластинку X-среза маленьким стеклянным шариком [2].

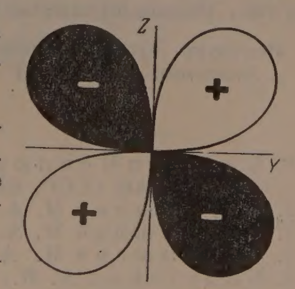


Рис. 5. Розетка равных касательных напряжений, соответствующая распределению напряжений в пластинке X-среза кристалла сегнетовой соли при местном нагружении вдоль оси a

Особый интерес представляет использование отмеченных свойств кристаллов сегнетовой соли при изучении характера дефектов реальных кристаллов по вызываемому этими дефектами полю напряжений. В частности, при обработке экспериментального материала, изложенного в работе [8], мы обратили внимание на соответствие доменной (двойниковой) структуры, показанной на рис. (6 см. вклейку III), известному распределению напряжений вокруг краевой дислокации [10], которая описывает искажение кристаллической решетки вокруг края лишней атомной плоскости.

Расчетное распределение напряжений вокруг краевой дислокации дается выражением $\cos\theta \cdot \cos 2\theta \cdot r^{-1}$, соответствующим розетке равных касательных напряжений, показанной на рис. 7. Сопоставление рис. 6 с рис. 7 наглядно свидетельствует о наличии в кристалле двух краевых дислокаций противоположного знака. Более тщательное изучение рис. 6 позволяет также утверждать, что эти две дислокации не являются независимыми, а объ-

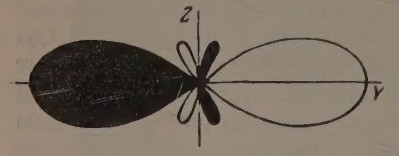


Рис. 7. Розетка равных касательных напряжений, соответствующая распределению напряжений вокруг краевой дислокации

единены общей «лишней плоскостью», которая в данном случае представляет собой не что иное, как тонкое продолговатое включение. Сами дислокации в рассматриваемом случае несомненно являются макроскопическими дислокациями теории упругости [11]. В справедливости этого заключения можно убедиться, сопоставляя рис. 6 с рис. 8, на котором четко видно в середине фигуры продолговатое, параллельное оси Z включение, вызывающее перестройку доменной структуры, аналогичную рис. 6, с той лишь разницей, что розетки, соответствующие концам включения, здесь сдвинуты и частично перекрываются.

В заключение следует отметить, что оптический метод может быть применен также для анализа различных временных процессов, связанных с перестройкой доменного строения кристаллов сегнетовой соли (гистерезис, релаксационные явления и т. д.) [8].

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Классен-Неклюдова М. В., Чернышева М. А., Штернберг А. А., ДАН СССР, 63, 527 (1948).
2. Чернышева М. А., ДАН СССР, 74, 247 (1950).
3. Чернышева М. А., ДАН СССР, 81, 1065 (1951).
4. Чернышева М. А., ДАН СССР, 91, 87 (1953).
5. Ubbelohde A. R., Woodward I., Proc. Roy. Soc., A185, 448 (1946).
6. Mueller H., Ann. N. Y. Acad. Sci., 40, *34*, 321 (1940); Hablützel J., Helv. Phys. Acta, 12, 489 (1939).
7. Мэзон У. М., Пьезоэлектрические кристаллы и их применения в ультраакустике. — ИЛ, М., 1952.
8. Чернышева М. А. Диссертация. —Институт кристаллографии АН СССР, М., 1955.
9. Инденбом В. Л., Чернышева М. А., ДАН СССР, 111, 596 (1956).
10. Taylor G., Proc. Roy. Soc., A145, 362 (1934).
11. Степанов А. В., Изв. АН СССР, ОТН, *9*, 90 (1954).

Материалы I Совещания по сегнетоэлектричеству

(Ленинград, 19—24 июня 1956 г.)

(Продолжение, см. № 2 за 1957 г.)

